

**FÁBIO RICARDO BENTO**

**UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS PARA A  
DETERMINAÇÃO DE Cu, Cr E As EM MADEIRA DE EUCALIPTO  
PRESERVADA COM PRODUTOS HIDROSSOLÚVEIS**

**Dissertação apresentada com o requisito  
parcial à obtenção do grau de Mestre em  
Química, Curso de Pós-Graduação em  
Química, Setor de Ciências Exatas,  
Universidade Federal do Paraná.**

**Orientadora: Prof. Dra. Lucia Helena  
Mascaro**

**Co-Orientador: Prof. Dr. Almir Sales**

**Curitiba**

**2004**

*Dedico este trabalho aos meus pais,  
José Bento Filho e Dirce Cardenes Bento,  
que mesmo longe estavam com o coração  
bem perto, torcendo por minhas conquistas  
e vibrando com as minhas vitórias.*

*Ofereço aos meus sobrinhos:*

*Ana Carolina, Guilherme, Alexandre e José Ricardo.*

*Que este trabalho seja uma fonte inspiração*

*ao vosso crescimento.*

*Tio Babu.*

## AGRADECIMENTOS

A amiga e orientadora **Lucia H. Mascaro**. Obrigado pelo incentivo, paciência e por mostrar-me à ciência, acreditando no meu crescimento. A sua competência cultivou a minha admiração.

Ao Prof. Dr. **Almir Sales**, pela ajuda e amizade tornando nossas discussões prazerosas, mesmo tocando no assunto de pau, preservativo e profundidade.

As irmãs: **Cláudia Marino** e **Luciana Sanches**. Obrigado pela ajuda, carinho e incentivo. Foi um prazer ter vocês ao meu lado.

Ao Prof. Dr. **Marco T. Grassi** pela ajuda e colaboração neste trabalho. O seu profissionalismo e tua amizade foram muito importantes.

A Grupo de Química Ambiental (GQA): **Fernando, Vanessa, Elizabeth, Ellen, Alessandra, Danielle e Alexandre**. Obrigado pela ajuda e companheirismo. Valeu Galera!

Aos meus grandes e eternos amigos: **Scheyla Zeck** e **Rodrigo Soares**. Sou eternamente grato ao carinho recebido. Amo vocês.

A **Soraia Zaioncz** pelas horas de riso, desabafo e fofocas.

A **Melissa Koch**, pelos brigadeiros e hospitalidade. Mesmo agora longe não deixa de estar perto.

A **Luciana Valentina** pelo carinho e incentivo recebidos. Você é demais!

As amigas: **Ana Flórida, Brenda Knapp, Dayane Reis, Kelly Viviane, Mariane Schnitzler, Mirian Oishi, Matilte Halma e Rosane Dias**.

Aos brother's: **Arnaldo Glogauer** (Grodo), **Cleverson Sandri, Marcelo Ribeiro, Rafael Soldi** (Janjão) e **Sérgio H. Domingues** (Foz). Valeu!

A todos os pesquisadores do **LEAP**. Especialmente a Profa. Dr. **Liliana Micaroni** pela amizade.

Ao Dr. **Kleber F. Portella** e Msc. **Orlando Baron** pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

A todos os pesquisadores do **LABQAM**.

Aos meus **amigos de pós-graduação**.

A toda **Galera da Pensão**: Joel, Andreinha, Marie, Bárbara, Edvan, Rafael, Pedro, Willian, Guilherme, Jorge, Alessandre, Alexandre, Bruno e Maluf.

Aos meus irmãos: **Sandra, Sidnei e Sérgio**. Pelo carinho, amor e por entender minha ausência no almoço de família aos domingos.

Aos meus “pais postigos”: **Aladim Luciano e Elisa Biancalana**, ajudando-me no meu crescimento.

A minha madrinha, **Dinah A. Pereira**, pelas conversas, carinho e apoio.

A Profa. Dra. **Marilza Castilho** pelas colaborações e opiniões. Obrigado!

**A todos** que contribuíram diretamente ou indiretamente neste trabalho.

Ao **LACTEC, RGE e ANEEL**: pelo suporte financeiro da pesquisa.

**Á Deus!**

*“Os vencedores da batalha  
são homens perseverantes que,  
sem se julgarem gênios, convenceram-se  
de que só pelo esforço poderiam  
alcançar a vitória”*

**Ralph W. Emerson**

# ÍNDICE

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>I</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>V</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....</b>	<b>VII</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>X</b>
<b>CAPÍTULO I.....</b>	<b>1</b>
<b>CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....</b>	<b>1</b>
1.1 <i>Características Químicas da Madeira.....</i>	<i>5</i>
1.1.1 Celulose.....	6
1.2 <i>Características Físicas da Madeira .....</i>	<i>7</i>
1.2.1 Umidade .....	7
1.2.2 Densidade .....	7
1.2.2.1 Determinação da Densidade Aparente .....	8
1.2.2.2 Determinação da Densidade Básica .....	8
1.3 <i>Preservação de Madeiras .....</i>	<i>8</i>
1.3.1 Preservativos .....	9
1.3.2 Preservativos Hidrossolúveis.....	9
Arseniato de Cobre Cromatado (CCA).....	10
1.4 <i>Determinação de CCA na Madeira e no Meio Ambiente .....</i>	<i>13</i>
<b>CAPÍTULO II.....</b>	<b>17</b>
2.1 <i>Uma pequena introdução à voltametria .....</i>	<i>17</i>
2.1.1 Técnicas.....	17
2.1.1.1 Voltametria Linear .....	18
2.1.1.2 Polarografia.....	18
Polarografia de Pulso .....	19
Polarografia de Pulso Diferencial .....	20
2.1.1.3 Voltametria de Redissolução .....	20
2.2 <i>Utilização de Técnicas Eletroquímicas na Determinação de Metais .....</i>	<i>23</i>
2.2.1 Revisão sobre os Métodos de Determinação de Cu, Cr e As por Técnicas Eletroquímicas.....	24
2.2.1.1 Cobre .....	24
2.2.1.2 Cromo .....	26
2.2.1.3 Arsênio.....	29
2.3 <i>OBJETIVOS.....</i>	<i>33</i>
<b>CAPÍTULO III.....</b>	<b>34</b>
3.1 <i>Coleta das Amostras.....</i>	<i>34</i>
3.2 <i>Preparo das Amostras .....</i>	<i>36</i>

3.3	<i>Digestão das Amostras</i> .....	38
3.3.1	Procedimento 1 .....	38
3.3.2	Procedimento 2 .....	39
3.4	<i>Equipamentos</i> .....	40
3.5	<i>Reagentes e Soluções</i> .....	42
3.6	<i>Procedimento</i> .....	43
3.7	<i>Medidas de Umidade e Densidades Aparente e Básica</i> .....	43
3.8	<i>Análise de Superfície por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	44
<b>CAPÍTULO IV</b> .....		<b>45</b>
4.1	<i>Exame de Sanidade Biológica das Amostras Retiradas de Postes em Serviço</i> .....	45
4.2	<i>Estudo da Mineralização</i> .....	47
4.3	<i>Medidas de Umidade, Densidades Aparente e Básica</i> .....	49
4.4	<i>Análise da Superfície por Microscopia Eletrônica de Varredura</i> .....	50
4.5	<i>Estudo de otimização dos parâmetros a serem utilizados nas medidas eletroquímicas</i> .....	51
4.5.1	Cobre .....	51
4.5.2	Cromo .....	54
4.5.3	Arsênio .....	59
4.6	<i>Validação dos Métodos Voltamétricos</i> .....	65
4.6.1	Método de Recuperação .....	65
4.6.2	Teste de Recuperação .....	66
4.6.2.1	Cobre .....	66
4.6.2.2	Cromo .....	68
4.6.2.3	Arsênio .....	72
4.7	<i>Determinação Eletroquímica de Cu, Cr e As em Madeira de Eucalipto Preservada</i> .....	74
4.7.1	Quantificação de Cobre .....	75
4.7.2	Quantificação de Cromo .....	79
4.7.3	Quantificação de Arsênio .....	83
4.8	<i>Determinação de Cr: Outras Tentativas</i> .....	86
4.8.1	Utilização de Citrato de Amônio .....	86
4.8.2	Utilização de Cloreto de Amônio e Cloreto de Potássio .....	89
4.8.3	Utilização de Cloreto de Potássio .....	91
4.8.4	Utilização de solução tampão de acetato .....	95
4.8.5	Utilização de Hidróxido de Potássio .....	96
4.9	<i>ANÁLISE DE RETENÇÃO DOS METAIS PARA POSTES PRESERVADOS</i> .....	98
<b>CAPÍTULO V</b> .....		<b>103</b>
<b>CONCLUSÕES</b> .....		<b>103</b>
<b>PROPOSTAS FUTURAS</b> .....		<b>104</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....		<b>106</b>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural da celulose.....	6
Figura 2 – Esquema demonstrativo das interações entre cadeias de celulose por pontes de hidrogênio... 6	
Figura 3 – Representação da interação entre a cadeia de celulose e Água .....	7
Figura 4 – Exemplos de utilizações de madeira tratada com CCA.....	11
Figura 5 – Diagrama esquemático da fixação do CCA na madeira. ....	12
Figura 6 – Estrutura do complexo polimérico entre Cr e a unidade guaiacil da lignina.....	12
Figura 7 – Representação da programação e resposta obtida para as diferentes técnicas voltamétricas	19
Figura 8 - Reações propostas para descrever os diferentes comportamentos eletroquímicos para Cr(VI) e Cr(III) na presença de DTPA.....	28
Figura 9 – Potenciais de redução padrão para arsênio ( $E^{\circ} / V$ ) .....	29
Figura 10 – Mapa das áreas de atuação da empresa RGE. Em verde, região Metropolitana onde foram retiradas as amostras de postes elétricos para o desenvolvimento do presente estudo.....	34
Figura 11 – Esquema de seção de poste de madeira coletado.....	35
Figura 12 – Fotografia (a) do corte na região adjacente ao plano da linha de afloramento e (b) “discos” na espessura de 5 cm.....	36
Figura 13 – Esquema de região de corte (a) e ilustração (b) representando as distâncias da análise de retenção de Cu, Cr e As. ....	37
Figura 14 – Fotografia (a) das “plaquinhas” cortadas (b) utilização de gravetos para uma posterior trituração e (c) madeira após trituração no processador.....	37
Figura 15 – Esquema representativo para a mineralização de postes de madeira seguindo NBR 6232. ....	39
Figura 16 – Fotografias para digestão utilizando forno microondas. ....	40
Figura 17 – Fotografia de uma célula polarográfica com os seus respectivos eletrodos.....	41
Figura 18 - Detalhe da análise microscópica onde a região pigmentada com picroanilina azul permite melhor visualização da região afetada por fungos no interior das fibras – corte longitudinal – 40x. ....	46
Figura 19 – Detalhe das hifas no interior das fibras – corte transversal – 40 x .....	47
Figura 20 – Micrografias para as amostras na região de 1 cm para (a) poste novo – C2 e (b) poste deteriorado – C3 (aumento de 1000x). ....	50
Figura 21 - Voltamogramas de redissolução de Cu para diferentes potenciais de deposição, obtidos em solução de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu(II) em HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e tempo de pré-concentração de 60 s.....	52

Figura 22 - Voltamogramas de redissolução de Cu para diferentes tempos de deposição, obtidos em solução de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu(II) em HCl $1 \text{ mol L}^{-1}$ e $E_d = -0,70 \text{ V}$ .....	53
Figura 23 – Voltamogramas de redissolução de Cr em diferentes pHs, obtidos em solução de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cr(VI) e uma mistura (1:1) de $\text{KNO}_3$ ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) e tampão acético-acetato na presença de $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de DTPA em $t_d = 60 \text{ s}$ e $E_d = -1,00 \text{ V}$ .....	55
Figura 24 – Voltamogramas de redissolução de Cr em função do potencial de pré-concentração ( $E_d$ ), obtidos em solução $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cr(VI) e uma mistura (1:1) de $\text{KNO}_3$ ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) e tampão acético-acetato na presença de $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de DTPA em $t_d = 60 \text{ s}$ e $E_d = -1,00 \text{ V}$ . ....	56
Figura 25 – Voltamogramas de redissolução de Cr em função do tempo de pré-concentração ( $t_d$ ), obtidos em solução $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cr(VI) e uma mistura (1:1) de $\text{KNO}_3$ ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) e tampão acético-acetato na presença de $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de DTPA e $E_d = -1,00 \text{ V}$ .....	57
Figura 26 – Dependência da corrente de pico em função da concentração de DTPA na presença de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cr(VI) nos parâmetros otimizados. ....	58
Figura 27 – Voltamogramas de redissolução de As em função do potencial de pré-concentração ( $E_d$ ), obtidos em solução de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ de As(III) em HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de $45,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu(II) e $t_d = 60 \text{ s}$ .....	60
Figura 28 – Voltamogramas de redissolução de As em função do tempo de pré-concentração ( $t_d$ ), obtidos em solução de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ de As(III) em HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de $45,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu(II) e $E_d = -0,50 \text{ V}$ . ....	61
Figura 29 – Voltamogramas de redissolução de As em função da concentração de tiosulfato [ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ], obtidos em solução de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ de As(V), $45,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu(II) em $E_d = -0,50 \text{ V}$ e $t_d 80 \text{ s}$ .....	63
Figura 30 – Voltamogramas de redissolução de As em função do tempo de redução ( $t_{\text{red}}$ ) obtidos em solução de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ de As(V), $45,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu(II), $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de [ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ] em $E_d = -0,50 \text{ V}$ e $t_d 80 \text{ s}$ . ....	64
Figura 31 – Voltamogramas de redissolução de Cu em meio de HCl – $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ – enriquecido com $50,0 \mu \text{ L}^{-1}$ e adições de $50,0$ , $100,0$ e $200,0 \mu \text{ L}^{-1}$ do padrão nas condições experimentais dos parâmetros otimizados para a análise de Cu(II). ....	67
Figura 32 – Curva de adição de padrão de Cu(II) para a determinação do fator de recuperação. Valores de $I_p$ obtidos dos voltamogramas da Figura 31.....	68
Figura 33 - Voltamogramas de redissolução de Cr em meio de acético-acetato e $\text{KNO}_3$ enriquecido com $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e adições de solução padrão de $0,5$ , $1,0$ e $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ nos parâmetros otimizados.....	69

Figura 34 – Curva de adição de padrão de Cr(VI) para a determinação do fator de recuperação. Valores de $I_p$ obtidos dos voltamogramas da Figura 33.....	70
Figura 35 – Voltamogramas para branco ( $KNO_3$ + acético-acetato) e para adição de 4,0 mmol L <sup>-1</sup> de DTPA.....	71
Figura 36 - Curva de adição de padrão de Cr(VI). Valores de $I_p$ obtidos dos voltamogramas da Figura 33 subtraídos a corrente residual determinada na Figura 35. ....	71
Figura 37 - Curva de adição de padrão de Cr(VI) para a determinação do fator de recuperação. Valores de $I_p$ obtidos dos voltamogramas da Figura 33 após subtração da corrente residual. ....	72
Figura 38 – Voltamogramas de redissolução de As em meio HCl, 1,0 mol L <sup>-1</sup> , enriquecido com 50,0 µg L <sup>-1</sup> e adições de solução padrão de 50,0, 100,0 e 200,0 µg L <sup>-1</sup> nos parâmetros otimizados. ....	73
Figura 39 – Curva de adição de padrão de As(V) para a determinação do fator de recuperação. Valores de $I_p$ obtidos dos voltamogramas da Figura 38.....	74
Figura 40 – Voltamogramas obtidos das DPASV para a quantificação de Cu(II) na amostra C3-1cm e das adições de padrões. ....	76
Figura 41 – Curva de adição de padrão para a quantificação de Cu(II) na amostra digerida de C3-1cm. Valores de $I_p$ obtidos da Figura 40. ....	77
Figura 42 – Voltamogramas obtidos das DPCSV para a quantificação de Cr na C3-1cm e das adições de padrões.....	80
Figura 43 – Curva de adição de padrão para a quantificação de Cr na amostra digerida de C3-1cm. Valores de $I_p$ obtidos da Figura 42. ....	80
Figura 44 – Curva de adição de padrão para a quantificação de Cr na amostra digerida C3-1cm. Valores obtidos da Figura 42 para adições de Cr(VI) acima de 2 mg L <sup>-1</sup> . ....	81
Figura 45 – Curva de adição de padrão para a determinação de Cr. ....	82
Figura 46 – Voltamogramas obtidos das DPCSV para a quantificação de As na amostra C3-1cm e das adições de padrões. ....	83
Figura 47 – Curva de adição de padrão para a quantificação de As na amostra C3-1cm digerida. Valores de $I_p$ obtidos da Figura 46. ....	84
Figura 48 – Voltamogramas de Cr(VI) utilizando $(NH_4)_2C_6H_6O_7$ , pH 6,9, como eletrólito de suporte na presença de 0,5, 1,0, 2,0 e 4,0 mg L <sup>-1</sup> de solução padrão.....	87
Figura 49 – Curva de adição de padrão para Cr(VI) utilizando $(NH_4)_2C_6H_6O_7$ , pH 6,9, como eletrólito de suporte. Valores de $I_p$ obtidos Figura 48 e analisados na Tabela XXIV. ....	88
Figura 50 – Voltamogramas de Cr(VI) utilizando $NH_4Cl$ , 0,05 mol L <sup>-1</sup> , e $KCl$ , 0,10 mol L <sup>-1</sup> , como eletrólito de suporte na presença de 5,0, 10,0, 15,0 e 25,0 mg L <sup>-1</sup> de solução padrão.....	90

Figura 51 - Curva de adição de padrão para Cr(VI) em meio de $\text{NH}_4\text{Cl}$ , $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , e $\text{KCl}$ , $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ . Valores de $I_p$ obtidos Figura 50. ....	90
Figura 52 – Voltamogramas para a determinação de Cr na amostra C3-1cm e adições de padrões de 7,5, 15, 30 e $50 \text{ mg L}^{-1}$ utilizando $\text{NH}_4\text{Cl}$ , $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , e $\text{KCl}$ , $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , como eletrólito de suporte. ....	91
Figura 53 – Voltamogramas de Cr(III) utilizando $\text{KCl}$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte na presença de 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ de solução padrão. ....	92
Figura 54 – Curva de adição de padrão de Cr(III) utilizando $\text{KCl}$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte. Valores de $I_p$ obtidos da Figura 53. ....	93
Figura 55 – Voltamogramas para a determinação de Cr na amostra C2-3cm e adições de padrões de 50,0, 100,0, 200,0, 400,0 e $800,0 \mu\text{g L}^{-1}$ utilizando $\text{KCl}$ , $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte. ....	94
Figura 56 – Curva de adição de padrão para Cr(III) para a determinação de Cr em C2-3cm utilizando $\text{KCl}$ , $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte. Valores de corrente obtidos da Figura 55. ....	94
Figura 57 – Voltamogramas para a determinação de Cr na amostra C2-3cm e adições de padrões de 0,5, 1,0 e $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ utilizando solução tampão de acetato como eletrólito de suporte. ....	95
Figura 58 – Voltamogramas de Cr(VI) utilizando $\text{KOH}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte na presença de 0,5, 1,0, 2,0 e $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ de solução padrão. ....	97
Figura 59 – Voltamogramas para amostra C2 – 1cm e para $\text{KOH}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ utilizado como eletrólito de suporte. ....	97
Figura 60 – Valores ( $\text{Kg m}^{-3}$ ) para $\text{CuO}$ , $\text{CrO}_3$ , $\text{As}_2\text{O}_5$ para C2 – 1cm. ....	100
Figura 61 – Valores ( $\text{Kg m}^{-3}$ ) para $\text{CuO}$ , $\text{CrO}_3$ , $\text{As}_2\text{O}_5$ para C2 – 2cm. ....	100
Figura 62 – Valores ( $\text{Kg m}^{-3}$ ) para $\text{CuO}$ , $\text{CrO}_3$ , $\text{As}_2\text{O}_5$ para a C2 - 3 cm. ....	101
Figura 63 – Valores ( $\text{Kg m}^{-3}$ ) para $\text{CuO}$ , $\text{CrO}_3$ , $\text{As}_2\text{O}_5$ para C3 - 1 cm. ....	101
Figura 64 – Valores ( $\text{Kg m}^{-3}$ ) para $\text{CuO}$ , $\text{CrO}_3$ , $\text{As}_2\text{O}_5$ para C3 - 2 cm. ....	102
Figura 65 – Valores ( $\text{Kg m}^{-3}$ ) para $\text{CuO}$ , $\text{CrO}_3$ , $\text{As}_2\text{O}_5$ para C3 - 3 cm. ....	102

## LISTA DE TABELAS

Tabela I – Formulações de composições químicas do preservativo CCA expresso em % de ingredientes ativos .....	11
Tabela II – Dados sobre o lixiviamento de Cu, Cr e As [16] [16] para sistema em fluxo. ....	15
Tabela III – Condições experimentais utilizadas para a determinação de Cu. ....	26
Tabela IV - Condições experimentais utilizados para a determinação de Cr. ....	29
Tabela V – Condições Experimentais Utilizados para a Determinação de As.....	32
Tabela VI – Dados para a identificação das amostras de madeira. ....	35
Tabela VII – Condições e parâmetros utilizados no polarógrafo para leitura e determinação de Cu, Cr e As. ....	41
Tabela VIII – Valores de porcentagem de cada metal recuperado, analisado por AAS, empregando os procedimentos 1 e 2 para digestão da matriz. ....	48
Tabela IX – Valores médios de umidade e densidades aparente e básica. ....	49
Tabela X – Valores de corrente de picos (I) e potencias de pico em função do potencial de pré-concentração ( $E_d$ ) obtidos dos polarogramas da Figura 1. ....	52
Tabela XI - Valores de corrente de picos (I) e potencias de pico em função do tempo de pré-concentração ( $t_d$ ) obtidos dos polarogramas da Figura 2.....	53
Tabela XII – Resumo das condições analíticas para a determinação de Cu(II). ....	54
Tabela XIII - Valores de corrente de picos ( $I_p$ ) em função do pH obtidos dos polarogramas da Figura 23. ....	55
Tabela XIV - Valores de corrente de picos ( $I_p$ ) em função do potencial de pré-concentração ( $E_d$ ) obtidos dos polarogramas da Figura 24.....	56
Tabela XV – Valores de corrente de picos (I) em função do tempo de pré-concentração ( $t_d$ ) obtidos dos polarogramas da Figura 25 nas condições otimizadas.....	57
Tabela XVI - Resumo das condições analíticas para a determinação de Cr(VI).....	59
Tabela XVII - Valores de corrente de pico ( $I_p$ ) em função do potencial de pré-concentração ( $E_d$ ) obtidos dos polarogramas da Figura 27.....	61
Tabela XVIII – Valores de corrente de pico ( $I_p$ ) em função do pré-concentração ( $t_d$ ) para a determinação de As(III) obtidos no polarogramas da Figura 28 nas condições otimizadas.....	62
Tabela XIX – Valores de corrente de pico ( $I_p$ ) em função da concentração de tiosulfato [ $S_2O_3^{2-}$ ], obtidos do polarogramas da Figura 29 nas condições otimizadas. ....	64
Tabela XX – Resumo das condições analíticas para a determinação de As total.....	65

Tabela XXI – Valores das concentrações encontradas e valores recuperados para a quantificação de Cu em amostras de postes de madeira. ....	78
Tabela XXII – Valores das concentrações encontradas e valores recuperados para a quantificação de As em amostras de postes de madeira. ....	85
Tabela XXIII – Parâmetros instrumentais para a determinação de Cr(VI) utilizando como eletrólito de suporte citrato de amônio dibásico, pH 6,9.....	87
Tabela XXIV – Valores médios de corrente de pico para o estudo da determinação de Cr em meio de citrato de amônio, valores obtidos da Figura 48.....	88
Tabela XXV – Parâmetros experimentais para a determinação de Cr(VI) utilizando como eletrólito de suporte uma mistura de cloreto de amônio e cloreto de potássio.....	89
Tabela XXVI – Quantificação de Cu, Cr e As utilizando AAS. ....	98
Tabela XXVII – Valores calculados de ingrediente ativo total (CCA) e seus respectivos óxidos em Kg/ m <sup>3</sup> para a análise de retenção de Cu, Cr e As.....	99

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AAS	Espectroscopia de Absorção Atômica
ACC	Cromatado de Cobre Ácido
ALV	Voltametria Linear Anódica
As	Arsênio
ASV	Voltametria de Redissolução Anódica
AWPA	American Wood Preservers Association
C2	Poste Novo
C3	Poste Deteriorado
CCA	Arseniato de Cobre Cromatado
CCB	Borato de Cobre Cromatado
CCSV	Voltametria Catódica Adsorativa Catalítica
CPE	Eletrodo de Pasta de Carbono
Cr	Cromo
CSV	Voltametria Catódica Adsorativa
Cu	Cobre
DME	Eletrodo Gotejante de Mercúrio
DPASV	Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial
DPCSV	Voltametria Catódica Adsorativa de Pulso Diferencial
DPP	Polarografia de Pulso Diferencial
DPV	Voltametria de Pulso Diferencial
DTPA	Ácido Dietilenotriaminopentaácetico
EA	Eletrodo Auxiliar
ECME	Eletrodo de carbono Modificado Eletroquimicamente
$E_d$	Potencial de pré-concentração
$E_f$	Potencial final
$E_p$	Potencial de pico
ER	Eletrodo de Referência
ET	Eletrodo de Trabalho
ET-AAS	Espectroscopia de Atomização Eletrotérmica em Forno de Grafite
HEDTA	N-(2-hidroxietil)etilenodiamina-N,N',N'-ácido triácetico
HG-AAS	Espectroscopia de Absorção Atômica com Geração de Vapor Hidreto
HMDE	Eletrodo de Mercúrio de Gota Pendente
ICP-MS	Espectroscopia de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado
$I_p$	Corrente de Pico
L.D.	Limite de Detecção
LV	Voltametria Linear
$m_{ap}$	Massa aparente
MES	Ácido Morfolinoetanosulfônico
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
$m_s$	Massa seca
PCV	Violeta de Pirocatecol
PIXE	Emissão de Raios-X por Próton Induzido
RED	Agente Redutor
RGE	Rio Grande Energia
SWV	Voltametria de Onda Quadrada

$t_d$	Tempo de pré-concentração
$t_{eq}$	Tempo de equilíbrio
TPP	Tetrafenilporfirina
$t_{purgue}$	Tempo de Purga
TTHA	Ácido trietileno-tetraminohexaácetico
U	Umidade
U. S. EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
$v$	Velocidade de varredura
$V_{ap}$	Volume aparente
$\Delta E$	Amplitude de Pulso
$\rho_{ap}$	Densidade aparente
$\rho_{bas}$	Densidade básica



## RESUMO

Arseniato de cobre cromatado (CCA) em postes de madeira foi analisado por voltametria. O cobre e o arsênio foram analisados usando o modo resolução anódica e catódica adsortiva acoplado a polarografia diferencial de pulso (DPASV e DPCSV) em um eletrodo de gota de mercúrio pendente (HMDE). A detecção voltamétrica de Cu(II) foi em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, com redução do Cu(II) ocorrendo em -0,70 V (tempo de pré-concentração de 100 s). O voltamograma na varredura anódica apresentou um pico voltamétrico em aproximadamente -0,24 V. Na determinação de arsênio, a pré-concentração foi realizado em solução de 1 mol L<sup>-1</sup> na presença de Cu(II) e no potencial de -0,50 V e o tempo de pré-concentração de 80 s. o composto intermetálico depositado foi reduzido em um potencial de aproximadamente -0,73 V. O arsênio total foi determinado na presença de 4.0 mmol L<sup>-1</sup> de tiosulfato, reduzindo As(V) e As(III). O procedimento catalítico para a voltametria catódica baseado na determinação de Cr com absorção de complexos de Cr(III)-DTPA foi estudado. A adsorção do complexo foi complicada e a corrente de pico foi diminui continuamente. Outros procedimentos foram testados e os resultados foram insatisfatórios, impossibilitando a determinação do Cr no presente estudo.

A confiabilidade do método foi testada comprando o resultado com espectroscopia de absorção atômica, sendo que as diferenças foram aproximadamente de 10 %, para o Cu e As.

A análise de retenção do preservativo na madeira foi realizada, devido ao interesse de monitoramento destes metais é de grande importância ambiental e a para avaliar a durabilidade dos postes. A concentração dos óxidos de Cu, Cr e As em diferentes profundidades foram analisadas e nas profundidades de 2 e 3 cm observou-se índices de retenção muito inferiores aos recomendados.

## ABSTRACT

Chromated Copper Arsenate (CCA) in utility poles was analyzed by stripping voltammetry. Copper and arsenic were analyzed using anodic stripping voltammetry and cathodic stripping voltammetry in the differential-pulse mode (DPASV and DPCSV) at a hanging mercury drop electrode (HMDE). The voltammetric detection of Cu(II) was carried in a solution of HCl ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ), with Cu(II) reduction occurring at  $-0.70 \text{ V}$  (accumulation time of 100 s). Subsequently an anodic potential scan was performed to obtain a voltammetric peak at  $-0.24 \text{ V}$ . For As, a pre-concentration step on the electrode was performed from a solution containing As ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ), in the presence of Cu(II), at a potential of  $-0.50 \text{ V}$  (vs. Ag/AgCl - accumulation time of 80 s). The deposited intermetallic compound was reduced at a potential of approx.  $-0.73 \text{ V}$ . The total arsenic present was determined in the presence of thiosulfate ( $4.0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) in order to reduce As(V) to As(III). The procedure for Cr determination was based on catalytic cathodic stripping voltammetry with adsorption of Cr(III)-DTPA complexes. The adsorption of the complex was difficult because only a small fraction gave peak currents that continuously decreased. Other methods were tested and gave unsatisfactory results, making the determination of Cr impossible in the present study. The reliability of the method was tested by comparing the results with those given by atomic absorption spectrometry, with the differences being about 10 %, for Cu and As. The analysis of impregnated lumber was performed, because monitoring of these metal ions is of great importance environmentally and for determining the durability of utility poles. Analyzing the concentration of Cu, Cr and As oxides at depths of 2 and 3 cm showed that they present indices of retention that are inferior to those recommended.

## Capítulo I

### CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A produção mundial de madeira para fins estruturais encontra-se por volta de  $10^9$  toneladas ao ano, o que torna este material muito importante no contexto mundial [1]. O Brasil apresenta uma grande disponibilidade de madeira, reservas tropicais e de reflorestamento, que necessitam de exploração adequada.

Entre as aplicações estruturais de significativa importância para o país, está a produção de postes de madeira para eletrificação e telefonia, os quais possuem vantagens técnicas e econômicas em relação aos postes produzidos com materiais como aço e o concreto, pois além de serem considerados um recurso natural renovável, consomem uma menor quantidade de energia durante a sua transformação e apresenta menor custo, motivos pelos quais são aplicados em grande escala em diversos países.

Na maioria das concessionárias de energia elétrica, o investimento em redes de áreas de distribuição é equivalente, ou maior, do que o realizado em subestações e em usinas de geração. De todos os materiais usados nestas redes, os postes representam o maior percentual do investimento total da sua construção (15 %), inclusive maior do que qualquer outro das dezenas de itens que as compõem: transformadores, isoladores, chaves, condutores, etc. A mesma importância relativa têm as despesas de manutenção e reposição dos postes para os demais materiais. Portanto, é fundamental a escolha criteriosa dos tipos de postes que serão utilizados por uma empresa concessionária e dos procedimentos de manutenção preventiva e corretiva adotados [2].

Pesquisas indicam que 99 % dos postes instalados anualmente nos EUA apresentam como material constituinte a madeira, sendo que 94 % dos postes em serviço existentes neste país são constituídos do mesmo material [3,4]. No Brasil várias concessionárias de energia elétrica continuam utilizando quantidades significativas de postes de madeira, principalmente em áreas rurais. No estado de São Paulo, a companhia ELEKTRO possui aproximadamente 600.000 unidades na sua

rede de distribuição. No Rio Grande do Sul, a Companhia Rio Grande Energia (RGE), possui em torno de 900.000 postes de madeira instalados. Estes postes são preparados em usinas, onde recebem tratamento preservativo a base de arseniato de cobre cromatado (CCA), com a finalidade de prolongar sua vida útil. Porém, ao longo do tempo, essa proteção vai perdendo a sua eficiência tornando-os suscetíveis à ação de agentes externos [5,6].

A ação desses agentes faz com que os postes percam a sua resistência mecânica, sendo que a principal causa de substituição é o ataque por fungos apodrecedores na zona de afloramento do poste, região mais crítica, devido às condições favoráveis de desenvolvimento desse tipo de organismo. Além da diminuição da confiabilidade do sistema de distribuição elétrica e de prejuízos materiais aos consumidores e à sociedade, ocorrências de colapso em postes de eletrificação podem provocar vítimas fatais, motivo pelo qual torna-se imprescindível o desenvolvimento de estudos e técnicas que permitam estimar as condições de durabilidade e controle da retenção dos produtos preservativos utilizados para proteger a madeira do apodrecimento precoce.

Pesquisas desenvolvidas nas últimas décadas nos EUA e Europa comprovam que os elementos constituintes do CCA são lixiviados, comprometendo a durabilidade dos postes, tornando importante o controle das quantidades destes metais tanto na madeira quanto no meio ambiente. Entretanto há poucos estudos deste tipo no Brasil, apesar da existência de cerca de dois milhões de postes de madeira em serviço.

O presente estudo tem por objetivo propor uma metodologia baseada em técnicas eletroquímicas para a determinação de Cu, Cr e As em amostras de madeira. Este estudo visa a sua aplicação no controle da qualidade e da deterioração dos postes de madeira tratados com CCA, permitindo o estabelecimento de parâmetros e critérios de avaliação da durabilidade e controle da qualidade dos tratamentos preservativos em madeira.

Todos os tópicos relacionados a estes estudos estarão sendo apresentados e discutidos em 5 capítulos desta dissertação, a saber:

- 
- ✓ No Capítulo 1 serão apresentadas as características físicas e químicas da madeira bem como o conhecimento da utilização de Arseniato de Cobre Cromato (CCA) utilizado para aumentar o seu tempo de vida útil;
  - ✓ No Capítulo 2 serão discutidos os aspectos teóricos e será relatado uma breve revisão sobre a determinação de Cu, Cr e As por técnicas eletroquímicas e os objetivos específicos deste trabalho;
  - ✓ No Capítulo 3 será apresentada a Metodologia Aplicada;
  - ✓ No Capítulo 4 serão discutidos os Resultados obtidos neste trabalho relacionados à destruição da matéria orgânica, a transformação da madeira em uma solução contendo os íons para análise via técnicas eletroquímicas e espectroscopia de absorção atômica em chama e uma breve caracterização da madeira;
  - ✓ Capítulo 5 serão apresentados as Conclusões deste trabalho;
  - ✓ E finalmente serão apresentadas as sugestões de etapas futuras e as referências bibliográficas que foram utilizadas neste trabalho.

## 1 Madeira: Características e Durabilidade

A madeira é um material que apresenta algumas propriedades que fizeram-na, desde os primórdios da humanidade até os dias de hoje, ocupar um lugar de destaque no desenvolvimento da civilização: resistência mecânica elevada em relação à massa própria, facilidade de usinagem, resistência química apreciável, boas propriedades de isolamento térmico e elétrico, além da possibilidade de ser encontrada na natureza com ampla faixa de texturas e colorações, capazes de satisfazer os gostos mais variados.

Entretanto, apesar dessas características favoráveis, a madeira, devido à natureza orgânica dos seus constituintes poliméricos, pode ter sua durabilidade comprometida por uma série de agentes biológicos, físicos e/ou químicos. Por exemplo, a degradação biológica ocorre porque os organismos reconhecem os polímeros naturais da parede celular como fonte de nutrição, e alguns deles possuem sistemas enzimáticos específicos capazes de metabolizá-los em unidades digeríveis.

A celulose, em virtude de sua alta massa molar e da sua capacidade de formar fibras, é, em primeira instância, responsável pela resistência da madeira, que é reduzida à medida que esse polímero é submetido à degradação biológica via reações de oxidação, hidrólise e desidrogenação.

*A madeira varia dimensionalmente* porque os polímeros da parede celular contêm grupos hidroxila e grupos oxigenados que captam umidade através de pontes de hidrogênio. Esta umidade promove o inchamento dessa parede até que ocorra saturação.

*A madeira exposta à atmosfera sofre degradação fotoquímica* e pode estar sujeita à ação de agentes poluidores. A degradação fotoquímica é promovida pelos raios solares, que atua, principalmente, sobre a lignina, ocasionando como efeito mais perceptível a alteração de cor da madeira. Como a lignina atua como adesivo, reunindo as fibras entre si, a superfície da madeira apresenta um teor mais elevado de celulose, que é lixiviado dessa região pelas águas da chuva, ocorrendo, então, exposição de novas camadas [7].

Para impedir, ou pelo menos atenuar, a ação desses agentes há, basicamente,

três linhas de ação: *usar madeira dotada de elevada resistência biológica*; essa medida não impede a ocorrência dos demais fenômenos de natureza física e/ou química, *incorporar produtos químicos à madeira*, preservativos, por exemplo, e *introduzir alterações químicas permanentes na estrutura dos componentes poliméricos da madeira*.

A incorporação de produtos químicos para controle da durabilidade da madeira merece maiores discussões, uma vez que a tecnologia de preservação de madeiras tem uma importante missão econômica e social a cumprir.

## **1.1 Características Químicas da Madeira**

Até o início do século XVIII a madeira era o combustível doméstico. Aquecendo-se a 150 °C inicia-se o desprendimento de substâncias voláteis da madeira. A parte combustível destas queima-se, retirando oxigênio da atmosfera, desprendendo gás carbônico e vapor de água, fornecendo calor, aquecendo mais a madeira e assim produzindo mais gases combustíveis.

Dada a complexidade da madeira, o exame de sua constituição molecular se dá a partir das substâncias que a compõe. As mais importantes são a celulose, a hemicelulose e lignina.

A hemicelulose é um conjunto de componentes poliméricos amorfos presentes em vegetais fibrosos [8] constituídos de uma cadeia central à qual se somam cadeias laterais.

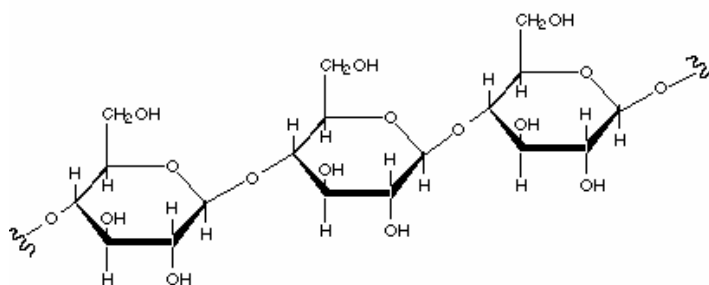
A lignina é um composto aromático de alta massa molar exercendo a função de cimento ou adesivo, dando rigidez e dureza aos conjuntos de cadeias de celulose.

Considerando os constituintes secundários, a cinza da madeira é constituída pelos sais minerais, principalmente de metais alcalinos e alcalino-terrosos, retirados do solo e distribuídos através da circulação da seiva bruta para todas as partes da árvore.

Por apresentar uma maior importância, será discutido com maior detalhamento a celulose e suas interações inter e intramoleculares.

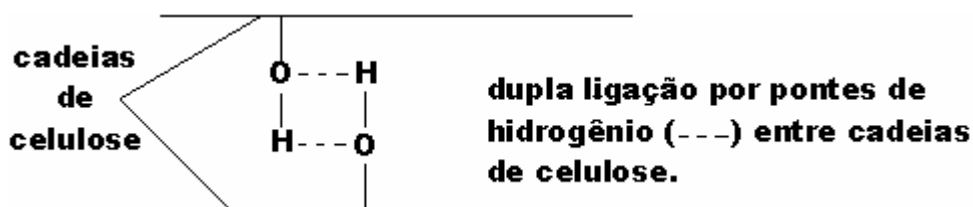
### 1.1.1 Celulose

A celulose é um polímero constituído por várias centenas de glúcose formando cadeias de até 10.000 elementos. A fórmula geral da celulose é  $(C_6H_{10}O_5)_n$  e sua fórmula estrutural básica é apresentada na Figura 1.



**Figura 1 - Fórmula estrutural da celulose.**

As cadeias de celulose se unem lateralmente por pontes de hidrogênio constituindo as micelas. Estas por sua vez formam as fibrilas que constituem as paredes das fibras, dos vasos e dos traqueídes, conforme representado na Figura 2.



**Figura 2 – Esquema demonstrativo das interações entre cadeias de celulose por pontes de hidrogênio.**

Além da ligação lateral entre cadeias de celulose, as hidroxilas da celulose podem unir-se à molécula de água, de acordo com a representação esquemática da Figura 3, tornando-se necessário o estudo da umidade da madeira.



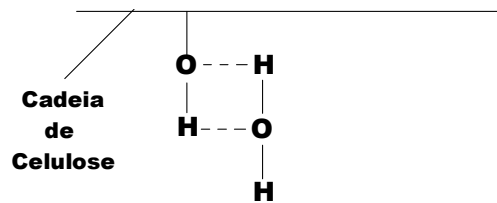


Figura 3 – Representação da interação entre a cadeia de celulose e Água

## 1.2 Características Físicas da Madeira

### 1.2.1 Umidade

A quantidade de água contida na madeira exerce grande influência nas suas propriedades, daí a importância do estudo da umidade da madeira.

A árvore enquanto viva e logo após o corte, possui elevado teor de umidade, mas, uma vez cortada, tende a perdê-la. Essa perda se dá no início rapidamente, correspondendo à evaporação da água de embebição ou capilaridade [9], água livre contida no interior dos vãos e traqueides; a seguir evapora-se a água de impregnação contida nas paredes dos vasos, fibras e traqueides.

Pode-se determinar o teor de umidade da madeira ( $U$ ), pesando uma amostra e obtendo-se um valor de massa denominada massa aparente ( $m_{ap}$ ). Para saber a massa relativa de água impregnada coloca-se esta amostra em um estufa a 100 °C durante 48 horas, tempo suficiente para o desprendimento de toda a umidade da madeira e pesa-se novamente obtendo-se a massa seca ( $m_s$ ) e o valor do teor de umidade é calculado utilizando a Equação I.

Equação I:

$$U = \frac{m_{ap} - m_s}{m_{ap}}$$

### 1.2.2 Densidade

A densidade da madeira depende da espécie examinada, da árvore de onde provém, da umidade, etc. Apesar disto, o valor de densidade, para determinadas

espécies, oscilam entre 0,30 e 1,20 g cm<sup>-3</sup> [9].

### **1.2.2.1 Determinação da Densidade Aparente**

A densidade aparente pode ser determinada conforme a Equação II, utilizando-se para a realização destas medidas corpos de provas retangulares com as dimensões de 3 x 2 x 5 cm [10].

**Equação II:**

$$\rho_{ap} = \frac{m_{ap}}{V_{ap}}$$

onde:  $\rho_{ap}$  = densidade aparente (com teor de umidade) – g cm<sup>-3</sup>;

$V_{ap}$  = volume aparente (com teor de umidade) – cm<sup>3</sup>.

### **1.2.2.2 Determinação da Densidade Básica**

Do mesmo modo é possível calcular a densidade aparente do corpo de prova com teor de umidade, pode-se calcular a densidade básica ( $\rho_{bas}$ ) da madeira seguindo-se a Equação III, sendo que neste caso é necessário conhecer a massa seca ( $m_s$ ) obtida após o processo descrito para secar a amostra.

**Equação III:**

$$\rho_{bas} = \frac{m_s}{V_{ap}}$$

onde:  $\rho_{bas}$  = densidade básica – g cm<sup>-3</sup>.

## **1.3 Preservação de Madeiras**

A madeira é um produto da natureza que vem sendo utilizado como fonte de matéria prima desde o início da civilização, mostrando uma durabilidade relativamente

baixa devido a deteriorações causadas por agentes bióticos.

Devido ao desenvolvimento de inúmeros estudos para determinar a ação desses agentes e as conseqüentes alterações químicas e físicas da madeira o homem utilizou processos para impedir a sua deterioração.

Para impedir, ou pelo menos atenuar a ação de agentes bióticos, são aplicadas substâncias químicas, denominadas de preservativos.

### **1.3.1 Preservativos**

Preservativos são substâncias ou formulações químicas de composição e características definidas, que devem apresentar as seguintes características [11]: alta penetrabilidade, alta estabilidade química, não corrosividade aos metais, não prejudicial às características físicas e mecânicas da madeira e segurança na manipulação.

Os preservativos, do ponto de vista meramente didático, podem ser divididos em duas classes: oleossolúveis (creosoto) e hidrossolúveis (CCA). O creosoto é composto principalmente por hidrocarbonetos aromáticos e contém ácidos e bases de alcatrão. Não se fixa na madeira por reações químicas, mas apenas adere-se à parede celular depositando-se no lúmen da célula.

O creosoto é empregado no tratamento de dormentes, moirões de cerca e em peças estruturais, nas quais não há contato direto com as pessoas nem a necessidade de um acabamento posterior [12].

### **1.3.2 Preservativos Hidrossolúveis**

Em virtude da possível escassez de derivados de petróleo, os preservativos hidrossolúveis vêm assumindo uma importância cada vez maior no cenário da preservação da madeira.

De modo geral, esta classe de preservativo, contém mais de uma substância química na sua formulação, constituindo o que se chama de um sistema preservativo,

com ação fungicida e inseticida, formando complexos com componentes poliméricos das paredes celulares [13].

Freqüentemente os preservativos hidrossolúveis são expressos em termos de ingredientes ativos, que é mera convenção estabelecida para se expressar as formulações dos preservativos numa mesma base estequiométrica. Os óxidos dos elementos são tomados como base para este cálculo.

Dentre esta classe pode-se citar como exemplos os seguintes preservativos: cromatado de cobre ácido (ACC), borato de cobre cromatado (CCB) e arseniato de cobre cromatado (CCA).

A utilização de ACC e CCB vem gerando dúvidas sobre a sua eficiência no combate a insetos (a longo prazo) e sua resistência à lixiviação, tornando o CCA um dos principais preservativos, uma vez que apresenta características vantajosas quando comparados a outros de sua classe. São relatados na literatura ensaios de campo [12,14] de madeira tratada com CCA que apresentam condições de uso após períodos de exposição entre 19 e 52 anos.

### **Arseniato de Cobre Cromatado (CCA)**

Desde 1930 o arseniato de cobre cromatado (CCA) vem sendo usado em quantidades crescentes. Em 1995 cerca de  $60 \times 10^6$  toneladas de CCA foram utilizadas nos Estados Unidos [15] tendo um aumento para  $65,3 \times 10^6$  toneladas em 1996 [16]. Algumas das aplicações de madeira tratada com CCA, na construção civil são: postes (elétricos, telefônicos), equipamento para playground e jardim, estacas para fundição, etc., Figura 4.



**Figura 4 – Exemplos de utilizações de madeira tratada com CCA.**

A composição do CCA, adotada pelas especificações da *AMERICAN WOOD PRESERVERS ASSOCIATION (AWPA)*, é uma combinação de Cu (cobre), Cr (cromo) e As (arsênio), apresentando três formulações, definidas como A, B e C, em que variam as proporções dos componentes, as quais são dadas na Tabela I, sendo o tipo C o mais comumente utilizado [17].

**Tabela I – Formulações de composições químicas do preservativo CCA expresso em % de ingredientes ativos**

TIPO	CuO	CrO <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
A	18,1	65,5	16,4
B	19,6	35,3	45,1
C	18,5	47,5	34,0

As reações e o comportamento cinético da mistura Cu(II)/Cr(VI)/As(V) na madeira e seus constituintes foram estudados por Pizzi [18-21] as quais podem ser resumidas na Figura 5.

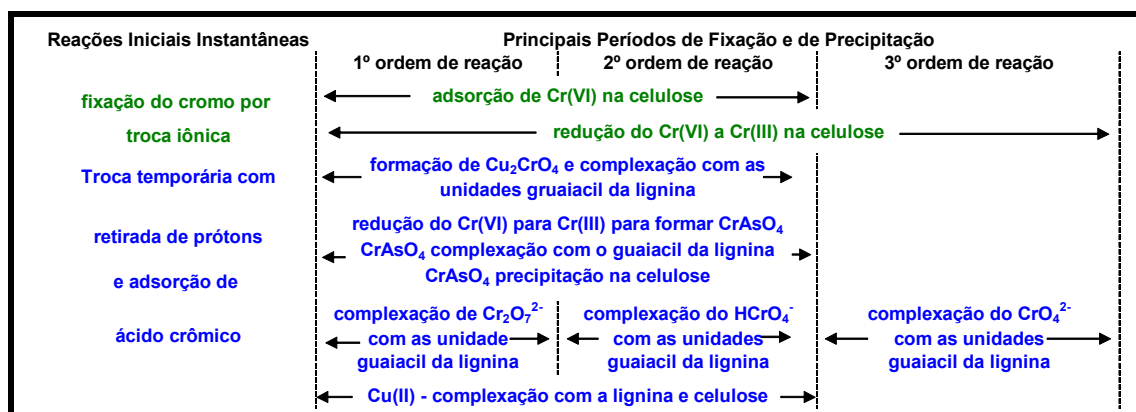


Figura 5 – Diagrama esquemático da fixação do CCA na madeira.

Nos instantes iniciais o Cr, na forma de cromato ou dicromato [19-21] é adsorvido formando complexos; o Cr(VI) adsorvido é reduzido a Cr(III). A reação de Cr(VI) é um modelo para as demais reações do CCA [18], sendo que as reações com unidades guaiacil da lignina, Figura 6, obedecem uma cinética de primeira, segunda e terceira ordem, enquanto que reações de absorção e redução do Cr(VI) com carboidratos obedecem cinéticas de primeira e segunda ordem [21].

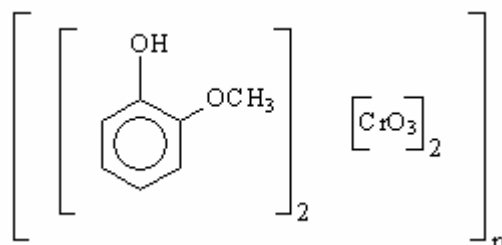


Figura 6 – Estrutura do complexo polimérico entre Cr e a unidade guaiacil da lignina

O Cr, quando empregado sozinho, não têm êxito como preservante da madeira, mas sua principal função é de agente fixador do Cu e As, sendo que estes apresentam função como fungicida e inseticida, respectivamente.

O método usado na aplicação de um preservante é tão importante quanto como sua composição química. A impregnação com pressão é o método mais efetivo, sendo este método normalmente aplicado para o CCA à madeira.

O sistema vácuo/pressão necessita de um equipamento, AUTOCLAVE, no qual a madeira é introduzida e depois o produto químico preservante é injetado a alta pressão, permitindo assim atingir uma penetração profunda e uniforme.

A durabilidade da madeira preservada quando em contato direto com o solo, é determinada, principalmente, pela concentração do preservante na madeira, usualmente definida como retenção. Um inconveniente apresentado pelo CCA é a perda do produto ao longo do tempo, a qual pode comprometer sua eficiência e contaminar o meio ambiente, uma vez que os elementos constituintes do CCA são altamente tóxicos ao homem.

A seguir será apresentada uma revisão de literatura sobre a determinação de CCA na madeira e no meio ambiente para conhecermos o desempenho do CCA, sendo então possível propor uma nova metodologia para a sua posterior quantificação.

#### **1.4 Determinação de CCA na Madeira e no Meio Ambiente**

Análises químicas para a verificação das especificações para os preservativos hidrossolúveis e para determinação da retenção desses preservativos em madeira podem ser realizadas por espectroscopia de absorção atômica (AAS), de acordo com o método A11-83 da AWWA [22] e Método Brasileiro – NBR 6232 [23].

Freitas [12] quantificou a retenção de CCA do tipo A em estacas de *Pinus*, após 21 anos de exposição, buscando relacionar o nível de retenção e a possível perda do produto, com a durabilidade da madeira. Para quantificação da retenção comparou-se os conteúdos atuais dos metais nas amostras com os resultados da retenção inicial e pode-se determinar a perda de CCA-A. Os conteúdos dos metais nas amostras de madeira foram determinados por AAS. Neste estudo observou-se que as maiores perdas foram para Cu e as menores para o Cr, não afetando a durabilidade da madeira preservada.

Um método alternativo para a determinação de CCA é apresentado por Saarela *et al.* [24]. Em seus estudos os autores utilizaram Emissão de Raios-X por Próton Induzido (PIXE), para avaliar a retenção de Cu, Cr e As em amostras de *Pinus*,

retiradas de playground em fase de construção. Neste trabalho foi determinada a variação da concentração dos elementos constituintes do CCA em diferentes profundidades, de 1,0 mm a 10,0 mm, na direção axial das amostras. A variação das concentrações dos metais, a partir da borda até as profundidades estudadas, foram pequenas. Os valores médios encontrados foram 3850, 6720 mg Kg<sup>-1</sup>, para Cu e Cr, respectivamente, enquanto que a concentração média de As foi detectada em níveis de 20-30 mg Kg<sup>-1</sup>.

Neste mesmo estudo os autores analisaram a variação da concentração dos metais em função do raio da amostra, dividindo-as em 7 porções, sendo que os anéis de crescimento denominados 1-3 representam o alburno e de 4-7 o cerne. Nas porções 1 a 3 as porcentagens dos metais foram 0,19 %, 0,42 %, 0,49 % para Cu, Cr e As, respectivamente. Na Porção 4 houve um significativo perda dos metais. Por outro lado a razão Cu : Cr : As foi relativamente constante nas 7 porções e igual a 1 : 1,7 : 2,6.

Em 22/02/02 a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U. S. EPA) notificou o recebimento de registros para cancelar determinados produtos preservados com CCA e instituiu que somente determinados produtos fossem permitidos até 31/12/03 [25], diminuindo a potenciabilidade de câncer em crianças, uma vez que estão expostas à madeira tratada com CCA [26] em playgrounds e parques públicos.

No início de abril/03 a U. S. EPA anunciou que: “Somente será permitida a venda, distribuição ou uso de produtos tratados com CCA se estiverem de acordo com os termos e condições estabelecidas pela AWWA, adiante ordem de cancelamento” [25], impedindo a sua utilização em usos residenciais, levando a um acordo entre os fabricantes de madeiras tratadas à base de CCA com U. S. EPA de terminar a manufatura da madeira tratada com CCA para a maioria de aplicações domésticas até 31/12/03 [27].

A discussão do uso de materiais tratados com CCA vem ganhar destaque desde os anos 90, sugerindo por meio de estudos de toxicidade, que os componentes do preservativo são lixiviados, apresentando-se como um potencial agente para contaminações do meio ambiente. Os estudos publicados nos últimos anos visam



avaliar a quantidade de Cu, Cr e As liberados para o solo [28-32], água (testes de lixiviação realizado em laboratório) [17,33] e ainda determinar a fração residual encontrada em cinzas [34].

Pesquisas biológicas [35-37] também foram realizadas no intuito de analisar o efeito da toxicidade do CCA em organismos marinhos, investigando a comunidade formada na madeira com e sem tratamento, indicando a formação de um biofilme após a 2 e 7 dias de exposição da madeira tratada quando comparada com a madeira não-tratada.

Hingston *et al.* [16] apresentam uma revisão com diversos dados relatados sobre a lixiviação de Cu, Cr e As, provenientes de CCA, conforme Tabela II.

**Tabela II – Dados sobre o lixiviamento de Cu, Cr e As [16] para sistema em fluxo.**

ELEMENTO	12-h fluxo ( $\mu\text{g cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ )	90-h fluxo ( $\mu\text{g cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ )
<b>Cobre</b>		
(Breslin e Adler-Ivanbrook, 1998)	5,70 – 17,8	0,08 – 1,40
(Putt, 1993)	7,60	0,80
(Weis <i>et al.</i> , 1991)	41,3	0,30
(Merkle <i>et al.</i> , 1993)	4,30 – 5,60	0,50 – 0,60
<b>Cromo</b>		
(Breslin e Adler-Ivanbrook, 1998)	0,20 – 1,00	0,004 – 0,040
(Putt, 1993)	1,50	0,01
(Weis <i>et al.</i> , 1991)	0,08	0,0003
(Merkle <i>et al.</i> , 1993)	0,03 – 0,10	0,003 – 0,006
<b>Arsênio</b>		
(Breslin e Adler-Ivanbrook, 1998)	0,10 – 3,90	0,04 – 0,20
(Putt, 1993)	6,90	0,20
(Weis <i>et al.</i> , 1991)	0,40	0,001
(Merkle <i>et al.</i> , 1993)	3,30 – 8,20	0,40 – 0,50

Na Tabela II observa-se que a perda de Cr é menor quando comparada com Cu e As. Estes estudos indicam também que as quantidades dos metais lixiviados são maiores inicialmente, diminuindo significativamente com o tempo.

Observa-se nos estudos relatados acima que há um interesse na monitoração e na quantificação de Cu, Cr e As.

Em todos os trabalhos apresentados as técnicas empregadas foram espectroscópicas: absorção atômica com atomização em chama [29,30] (AAS) (com geração de vapor de hidreto para As – HG-AAS), atomização eletrotérmica em forno de grafite [32,33] (ET-AAS), de massa com plasma indutivamente acoplado [28,31] (ICP-MS) e Raios-X [34], mas como se trata da determinação de íons metálicos estas mesmas análises poderiam ser realizadas por técnicas eletroquímicas.

As técnicas eletroquímicas, por sua vez, têm sido consideradas uma ferramenta bastante poderosa para determinações de diversas substâncias, devido à possibilidade de utilização de instrumentos portáteis, com baixo consumo de energia, com análises rápidas em diferentes matrizes, e ainda pela possibilidade de análise simultânea de diversos metais [38].

Dentre as técnicas eletroquímicas mais comumente utilizadas nas determinações de metais encontram-se as técnicas de redissolução anódica (AS) e a catódica adsorptiva (CS) acopladas à voltametria de pulso diferencial (DPV) ou de onda quadrada (SWV). Essas técnicas apresentam a vantagem de determinação simultânea de várias espécies, atingindo níveis de detecção abaixo de  $10^{-10}$  mol L<sup>-1</sup>, especialmente para contaminantes de importância ambiental como cádmio, chumbo, cobre e outros.

Deste modo, a utilização de técnicas eletroquímicas pode ser vista como uma alternativa bastante interessante na determinação dos metais presentes na madeira preservada, em substituição às técnicas convencionais.

## CAPÍTULO II

### 2 ELETROQUÍMICA: TEORIA E APLICAÇÃO

Antes de ser apresentada uma revisão sobre os trabalhos encontrados na literatura a respeito da determinação de Cu, Cr e As por técnicas eletroquímicas serão apresentadas algumas considerações gerais sobre as diferentes técnicas eletroquímicas utilizadas. Considerou-se necessária esta breve introdução sobre as técnicas, apesar das mesmas serem bastante conhecidas dos pesquisadores da área, porque não se encontra com facilidade um texto em português com a descrição das mesmas.

#### 2.1 *Uma pequena introdução à voltametria*

A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas sobre uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas corrente-potencial, feitas durante a eletrólise dessa espécie em uma cela eletroquímica constituída de pelo menos dois eletrodos, sendo um deles um microeletrodo (dimensão da ordem de micrometro) que se polarizará (eletrodo de trabalho – ET) e outro um eletrodo de superfície relativamente grande (eletrodo de referência – ER). Quando se utiliza um eletrodo de trabalho de tamanho convencional (dimensão acima de micrometro) é necessária a utilização de um terceiro eletrodo chamado de eletrodo auxiliar (EA). A curva de corrente *vs.* potencial obtida é chamada de voltamograma [39]. A seguir descrevem-se algumas técnicas voltamétricas utilizadas em diversas determinações e a técnica adotada para a realização deste trabalho.

##### 2.1.1 Técnicas

Uma variedade de técnicas voltamétricas foram desenvolvidas, nas quais um potencial é aplicado na célula eletroquímica e a corrente resultante é medida. A

seletividade de redução ou oxidação do eletrodo é controlada pelo potencial aplicado.

Em experimentos voltamétricos, o potencial pode ser variado de diversos modos. A Figura 7 esquematiza os sinais de perturbação de potenciais com o tempo, comumente usados em técnicas voltamétricas [40].

A seguir serão apresentadas em 4 grupos as técnicas eletroquímicas: voltametria cíclica, polarografia, polarografia de pulso e voltametria de redissolução.

#### **2.1.1.1 Voltametria Linear**

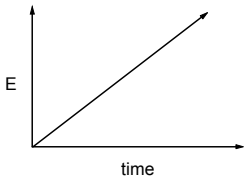
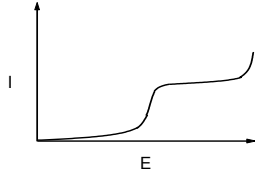
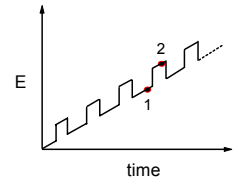
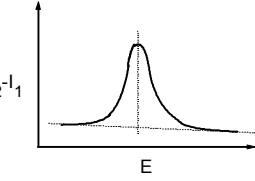
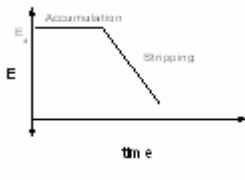
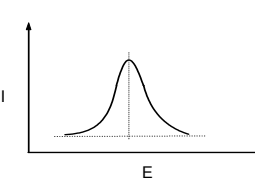
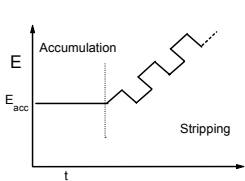
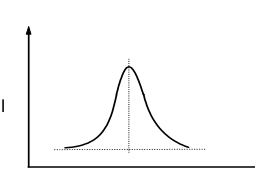
A voltametria linear (LV) é uma das técnicas eletroanalíticas mais versáteis, mostrando uma eficiência resultante da sua capacidade para respostas rápidas, observando-se o comportamento redox com a variação da corrente [41]. Dependendo da natureza da medida, a resposta obtida poderá apresentar o aspecto de uma onda ou pico, e a interpretação do voltamograma pode fornecer informações analíticas sobre a natureza qualitativa e quantitativa do processo eletródico.

Na voltametria o eletrodo é estático e o aspecto do voltamograma depende da velocidade de transferência de elétrons, massa transportada e reações químicas ocorrendo na superfície do eletrodo.

#### **2.1.1.2 Polarografia**

Polarografia é uma forma de voltametria na qual o eletrodo de trabalho é o eletrodo gotejante de mercúrio (DME) [41], um fino fio capilar de vidro, cuja extremidade do capilar está conectado a um reservatório de mercúrio e outra imersa na solução a ser investigada.

Este tipo de eletrodo apresenta várias vantagens, tais como: a superfície do eletrodo é continuamente renovada e alta sobrevoltagem de hidrogênio em potenciais negativos.

TÉCNICA	PROGRAMAÇÃO DO POTENCIAL APLICADO	RESPOSTA DE CORRENTE
Voltametria Linear (LV)		
Polarografia de Pulso Diferencial (DPP)		
Voltametria de Redissolução Anódica (ASV)		
Voltametria Catódica Adsorviva (CSV)		

**Figura 7 – Representação da programação e resposta obtida para as diferentes técnicas voltamétricas**

## Polarografia de Pulso

Neste método, o potencial é aplicado periodicamente em pequenos intervalos de tempo no eletrodo de trabalho. Este pulso é aplicado durante o tempo de vida da gota. A corrente resultante é medida em um tempo fixado (usualmente 40 ms) após a aplicação do pulso

A polarografia de pulso foi desenvolvida com o fim de minimizar os efeitos da

corrente capacitiva e assim diminuir o limite de detecção da medida voltamétrica. Várias formas de onda são empregadas para melhorar a razão da corrente faradaica/corrente capacitiva, incluindo polarografia de pulso normal, pulso diferencial, e polarografia de onda quadrada. Todas são baseadas na medida da corrente em função do tempo após a aplicação de um potencial de pulso de aproximadamente 50 ms. Nestes arranjos experimentais a corrente capacitiva decai muito rapidamente para valores insignificantes, e a medida de corrente nos últimos milissegundos do pulso reflete bem o controle faradaico.

### **Polarografia de Pulso Diferencial**

Polarografia de pulso diferencial (DPP) tem sido extremamente útil para medidas de traços. Nesta técnica, pulsos de magnitude fixada sobrepostos sobre um potencial em rampa linear são aplicadas ao eletrodo de trabalho.

Os voltamogramas de pulso diferencial resultantes apresentam uma corrente de pico, cujas alturas são diretamente proporcionais à concentração do analito correspondente. O aspecto da resposta obtida em polarografia de pulso diferencial mostra uma melhor resolução entre as duas espécies com potencial redox próximo. A quantificação depende não somente do potencial de pico correspondente, mas também da largura do pico. A seleção da amplitude de pulso e da velocidade de varredura do potencial são fatores determinantes da sensibilidade, resolução e precisão desta técnica.

#### **2.1.1.3 Voltametria de Redissolução**

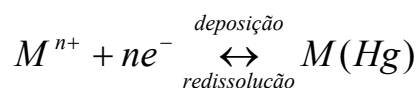
Esta técnica é utilizada em processos envolvendo etapas de pré-concentração precedente à transferência de carga. Nesta técnica tanto eletrodos sólidos quanto eletrodos de mercúrio podem ser utilizados. Eletrodos de mercúrio são usados mais freqüentemente por apresentarem alta sensibilidade e reprodutibilidade.

Essencialmente a técnica de redissolução é constituída de duas etapas. A primeira etapa ou etapa de deposição (pré-concentração), envolve o acúmulo eletrolítico do analito sobre o eletrodo. A segunda etapa ou etapa de redissolução (stripping) envolve a dissolução do depósito.

A etapa de deposição estabelecida sobre o eletrodo de trabalho é escolhida conforme a espécie a ser determinada. De acordo com a etapa de redissolução esta técnica pode ser classificada em dois tipos: anódica e catódica.

### a) Voltametria de Redissolução Anódica

Na voltametria de redissolução anódica (ASV) a pré-concentração é feita por deposição catódica em potencial controlado (mais negativo que o potencial de redução da espécie de interessado). A espécie alcança a superfície do eletrodo por difusão onde é reduzida e concentrada, representada pela equação abaixo, para o caso de eletrodos de mercúrio.



Após a etapa de deposição o potencial é varrido em sentido anódico (positivo) na forma linear ou pulso diferencial. Durante a etapa de varredura, as espécies são reoxidadas, e a corrente desenvolvida é medida em forma de pico anódico, Figura 7. A corrente de pico resultante é proporcional à concentração da espécie na solução. Entretanto, vários parâmetros relativos à deposição e redissolução (tempo de deposição, transporte de massa), características da espécie eletroativa (coeficiente de difusão, número de elétrons) e geometria do eletrodo podem influenciar a resposta [42].

A ASV é uma das técnicas mais utilizadas para a determinação e especiação de metais a nível de traços em amostras ambientais, devido à alta sensibilidade e seletividade.

## **b) Voltametria Catódica Adsorptiva**

A voltametria catódica adsorptiva (CSV) consiste na acumulação por adsorção da espécie de interesse sobre a superfície do eletrodo e subsequente redissolução do material adsorptivo por varredura catódica do potencial [41].

Em qualquer das técnicas voltamétricas de redissolução descritas, alguns parâmetros devem ser controlados, os quais são destacados a seguir.

### **Potencial de Pré-Concentração**

O potencial de pré-concentração ( $E_d$ ) é aplicado sobre o eletrodo de trabalho com a finalidade de proporcionar a deposição da espécie de interesse na superfície do eletrodo. É aconselhável averiguar experimentalmente o efeito do  $E_d$  sobre a corrente de pico ( $I_p$ ), a fim de obter elevadas correntes.

### **Tempo de Pré-Concentração**

O tempo de pré-concentração ( $t_d$ ) é selecionado de acordo com a concentração da espécie de interesse. Quanto maior o  $t_d$ , maior a quantidade de analito disponível no eletrodo durante a etapa de redissolução. Entretanto, embora ao elevar o  $t_d$  aumente a sensibilidade da medida, longos períodos de deposição podem resultar em interferentes devido à formação de compostos intermetálicos ou saturação da superfície da gota de mercúrio.

A sensibilidade e precisão da voltametria de redissolução são largamente dependentes do equilíbrio hidrodinâmico, o qual controla a quantidade de analito transportado durante a etapa de deposição. O emprego da agitação da solução conduz não somente ao transporte por difusão, mas também por convecção, o que proporciona maior sensibilidade à técnica voltamétrica de redissolução.



## **Período de Repouso: durante a etapa de deposição**

Durante a etapa de pré-concentração, deposição, a concentração do analito no eletrodo assume distribuição parabólica, com maior concentração em direção à solução. Para permitir a formação de uma concentração uniforme da espécie de interesse sobre o eletrodo, um período de repouso é empregado entre a etapa de deposição e a medida.

## **2.2 Utilização de Técnicas Eletroquímicas na Determinação de Metais**

Nos últimos anos as técnicas eletroquímicas, especialmente a polarografia, têm sido utilizadas na determinação de diversos metais (Fe, Cd, Pb, Zn, Cu, Cr, As, etc) em diferentes tipos de matrizes, tais como: biológica [43,44], alimentícia [45,46] e águas naturais [47-49].

Para iniciar a análise de uma amostra por técnicas eletroquímicas é necessário investigar, conhecer e identificar as condições necessárias para uma posterior quantificação do metal a ser analisado. O levantamento das condições e a otimização dos parâmetros para a posterior determinação são: potencial de pré-concentração ( $E_d$ ), tempo de pré-concentração ( $t_d$ ) e fatores como: pH, concentração do agente redutor ([RED]) e de complexantes, quando necessário.

Nesta etapa do procedimento são utilizadas soluções certificadas de metais, soluções padrão, que uma vez adicionadas ao eletrólito apresentará(ão) pico(s), referente a sua respectiva reação de oxi-redução, quando realizado uma perturbação de potencial com o tempo, apresentando uma corrente de pico ( $I_p$ ) proporcional a sua concentração.

### 2.2.1 Revisão sobre os Métodos de Determinação de Cu, Cr e As por Técnicas Eletroquímicas.

Um grande número de artigos podem ser encontrados na literatura para a determinação de Cu, Cr e As, em diversas matrizes, utilizando-se técnicas eletroquímicas. A seguir serão apresentados alguns dos artigos publicados nos últimos anos, nos quais buscou-se conhecer e avaliar quais as melhores condições de trabalho para o desenvolvimento deste estudo.

#### 2.2.1.1 Cobre

O elemento Cu pode apresentar-se na forma iônica nos estados de oxidação (I) e (II), entretanto o único íon hidratado encontrado em solução é Cu(II). O íon monovalente, Cu(I), sofre desproporcionamento em água e, conseqüentemente, só é encontrado em compostos sólidos insolúveis ou em complexos [50].

Cobre está extensamente distribuído na natureza e é um elemento essencial para várias enzimas. Deficiência de Cu causa anemia, resultando da deficiência da síntese da hemoglobina. A ingestão de quantidades excessivas de sais de cobre, freqüentemente sulfato de cobre, pode acarretar em mortes [51]. A quantidade máxima permitida de cobre em água para consumo, proposto em 1985 e adotado em 1991 pela U. S. EPA [52], é  $1,3 \text{ mg L}^{-1}$ , tornando-se importante o uso de técnicas analíticas para o monitoramento de Cu, a níveis de traços, em amostras ambientais, biológicas, etc., para um controle do ponto de vista toxicológico.

A aplicação de técnicas voltamétricas para a determinação de Cu em diferentes matrizes e eletrólitos é normalmente realizada empregando Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial (DPASV) sobre diferentes eletrodos e com limites de detecção na ordem de  $10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ .

Ghoneim *et al.* [53] estudaram a determinação simultânea de onze elementos, entre os quais Cu em amostras de água, por DPASV, utilizando eletrodo de mercúrio de gota pendente (HMDE). A utilização de uma mistura de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com NaCl

2,0 mol L<sup>-1</sup> é recomendada pelos autores para uma melhor separação e resolução, entre picos de Cu, Sb, Bi, diminuindo assim uma certa interferência na determinação de Cu.

A determinação de metais traços em amostras de rum, na ausência de eletrólito de suporte, foi investigada por Barbeira e Stradiotto [46] utilizando-se um HMDE. Em seus estudos foi utilizada a voltametria linear anódica (ALV), apresentando melhores resoluções, quando comparada com os modos de onda quadrada (SWV) e pulso diferencial (DP). Determinou-se, simultaneamente, Cu, Zn e Pb, depositando-os em potencial  $E_d = -1,3$  V (vs. Ag/AgCl), o que minimizou a adsorção de espécies orgânicas presentes nas amostras.

Sancho *et al.* [54] analisaram Cu, na presença de As, por DPASV em açúcar refinado produzido por refinarias espanholas. A amostra foi previamente digerida com uma mistura de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) em forno microondas por 20 minutos. As quantidades presentes foram de 10,0 a 50,0 µg Kg<sup>-1</sup>, concentrações estas inferiores a permitida pela regulamentação espanhola, que era de 2,0 mg Kg<sup>-1</sup>.

Uma metodologia para a determinação de Cu e outros metais utilizando DPASV em microeletrodos de Pt foi proposto por Sanna *et al.* [55] e por Daniele e colaboradores [56,57]. As matrizes estudadas foram mel [55], vinho [56], águas do mar e de chuva [57]. Nestes estudos, os microeletrodos foram modificados depositando-se, antes de cada medida, um filme de Hg sobre a superfície.

Deteção de traços de Cu, em amostras minerais, por DPASV, usando um eletrodo de pasta de carbono (CPE) modificado com tetrafenilporfirina (TPP) foi proposto por Zhang e colaboradores [58] mostrando resultados concordantes com AAS.

A Tabela III apresenta um resumo das condições experimentais utilizadas na determinação de Cu em diferentes matrizes, onde:  $E_d$  = potencial de deposição,  $E_f$  = potencial final de varredura,  $t_d$  = tempo de deposição,  $E_p$  = potencial de pico (vs. Ag/AgCl) e L.D. = limite de detecção.

**Tabela III – Condições experimentais utilizadas para a determinação de Cu.**

$E_d$ (V)	$t_d$ (s)	Eletrólito de Suporte	$E_p$ (V)	L.D.	REF.
-0,95	300	HCl - 1 mol L <sup>-1</sup> + NaCl - 2 mol L <sup>-1</sup>	-0,30	0,012 µg L <sup>-1</sup>	53
-1,30	600	-	0,00	µg L <sup>-1</sup>	46
-0,80	60	Acético-acetato	-0,04	µg Kg <sup>-1</sup>	54
-0,60	1200	HNO <sub>3</sub> (pH 3)	0,03	-	55
-0,80	60	HCl - 1 mol L <sup>-1</sup>	-0,10	1 µg L <sup>-1</sup>	56,57
-0,40	600	NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> Cl (pH 6)	-0,08	0,1 µg L <sup>-1</sup>	58

### 2.2.1.2 Cromo

Os estados de oxidação (II), (III) e (VI) são os mais comuns para o Cr, entretanto, somente as formas trivalente e hexavalente apresentam importância biológica. O Cr(III) é a forma mais comum, enquanto que Cr(VI) forma compostos de cromato (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) ou dicromatos (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>) de grande importância industrial [50].

Cromo(III) é considerado um nutriente essencial servindo como um componente do “fator de tolerância de glicose”, formando complexos ternários com receptores de insulina. Por outro lado Cr(VI) é corrosivo, causa úlcera crônica e perfuração no septo nasal. Foram encontradas concentrações de Cr, em pulmões de moradores de Nova York e Chigaco, na ordem de 7,0 µg Kg<sup>-1</sup>. Em pessoas com exposição em excesso, concentrações na ordem de 20,0 e 30,0 µg por litro de sangue, foram encontradas. A excreção urinária, determinadas em animais, é menor que 10,0 µg dia<sup>-1</sup> [51].

A especiação de Cr determina não só o impacto ecológico, mas também seu comportamento de transporte e mobilidade em meios ambientes. Altas concentrações de Cr foram encontradas como poluentes em solo e águas naturais, causadas por indústrias de corantes, curtimento de couro e galvânicas [59], requerendo análises precisas para a especiação de Cr em amostras ambientais.

A determinação de Cr (III) e (VI) por técnicas eletroquímicas utiliza voltametria catódica adsortiva catalítica (CCSV) na presença de complexantes orgânicos baseando-se na pré-concentração do metal complexado sobre a superfície do

eletrodo, seguido pela redução química da espécie adsorvida [60]. Os complexantes utilizados são: bipyridina [60], violeta de pirocatecol (PCV) + N-(2-hidroxietil)etilenodiamina-N,N',N'-ácido triácetico (HEDTA) [61], ácido trietilenotetraminohexaácetico (TTHA) [62,63] e ácido dietilenotriaminopentaácetico (DTPA) [64-70].

Devido a maior quantidade de artigos publicados utilizando-se DTPA e sendo esta a metodologia aplicada em nosso trabalho, a seguir, serão apresentados os estudos referentes à determinação de Cr por polarografia de pulso diferencial utilizando HMDE.

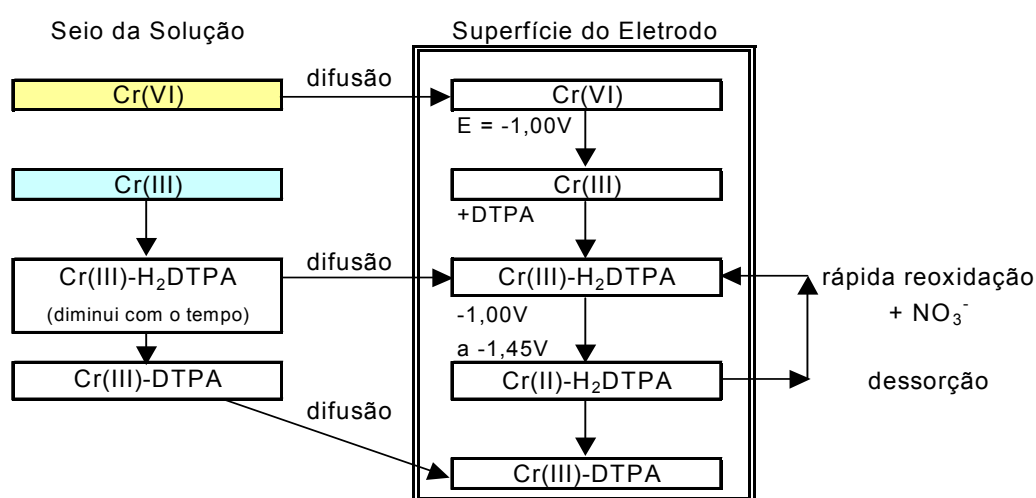
Torrance e Gatford [64] determinaram Cr(VI) em baixas concentrações (menores que  $2 \mu\text{g L}^{-1}$ ), em fluido refrigerante de circuitos de reatores de água pressurizada, por polarografia de pulso diferencial utilizando HMDE. Antes do início das análises os autores comentam que foi adotado um procedimento para a oxidação de Cr(III) no qual foi adicionando bromo na solução a ser analisada e a mesma foi aquecida a  $60^\circ\text{C}$  por 15 minutos.

A especiação de Cr(III) e Cr(VI) em águas naturais foi estudada por Boussemart *et al.* [65] e Li e Xue [69]. Dois processos foram usados para a determinação de Cr em ambos estados de oxidação: (1) determinação de Cr total, após adição de DTPA; (2) determinação de Cr(VI) após 30 ou 60 minutos à adição de DTPA. Esta metodologia foi aplicada uma vez que os autores mostraram que a corrente de pico para soluções contendo Cr(VI) é estável, enquanto que a corrente para soluções de Cr(III) diminui gradualmente com o tempo, após a adição de DTPA.

A especiação química com DTPA foi calculada como função do pH por Boussemart *et al.* [65] para investigar qual espécie é responsável pela formação do complexo ativo com Cr(III). Os autores propõem um complexo ativo  $\text{Cr(III)H}_2\text{Y}$  com uma constante de estabilidade de  $\log K = 3,67$ , predominante em pH 5,7.

Na utilização de DTPA para a quantificação de Cr, a corrente de pico registrada na varredura voltamétrica é devido a redução do complexo  $\text{Cr(III)-H}_2\text{DTPA}$  para  $\text{Cr(II)-H}_2\text{DTPA}$  e uma rápida re-oxidação ocorre devido a presença de nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) [64,65,69]. No caso de Cr(VI), ocorre inicialmente a redução à Cr(III) em

potenciais negativos (menores que  $-0,05$  V) seguida da complexação e adsorção do  $\text{Cr(III)-H}_2\text{DTPA}$  com posterior redução do mesmo durante a varredura catódica. No caso do  $\text{Cr(III)}$ , inicialmente é formado um complexo ativo sendo convertido gradualmente em complexos estáveis  $[\text{Cr(III)-DTPA}]$  no seio da solução. A quantidade de complexo ativo é reduzida, na qual há uma diminuição na corrente de pico com o tempo. As reações propostas, Figura 8, descrevem os diferentes comportamentos eletroquímicos para  $\text{Cr(VI)}$  e  $\text{Cr(III)}$  na presença de DTPA [69].



**Figura 8 - Reações propostas para descrever os diferentes comportamentos eletroquímicos para  $\text{Cr(VI)}$  e  $\text{Cr(III)}$  na presença de DTPA.**

Korolczuk [68] propôs uma modificação no procedimento para a determinação de  $\text{Cr(VI)}$  na presença de DTPA adicionando ácido morfolinoetanosulfônico (MES) podendo assim as medidas serem realizadas na presença de oxigênio dissolvido diminuindo o tempo de análise.

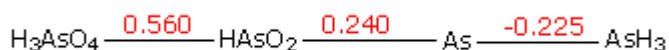
Baseando-se nos trabalhos citados, a Tabela IV apresenta dados sobre as condições experimentais para a determinação de Cr.

**Tabela IV - Condições experimentais utilizados para a determinação de Cr.**

$E_d$ (V)	$t_d$ (s)	[complexante] (mM)	ELETROLITO DE SUPORTE	$E_p$ (V)	L. D.	REF.
-1,0	5	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$\text{NaNO}_3 + \text{NH}_3 / \text{NH}_4\text{Cl}$	-1,40	$6,2 \text{ ng L}^{-1}$	60
-0,9	240	$5,0 \cdot 10^{-3}$ e 50	$\text{KNO}_3 + \text{acetato}$	-1,27	-	61
-1,0	120	8,3	$\text{NaNO}_3 + \text{acetato}$	-1,25	$26 \text{ ng L}^{-1}$	62
-1,0	60	200	$\text{NaNO}_3 + \text{CH}_3\text{COONa}$	-1,25	$0,2 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$	63
-0,9	30 a 120	5,0	$\text{NaNO}_3 + \text{CH}_3\text{COONH}_4$	-1,15	$23 \text{ ng L}^{-1}$	64
-1,0	60	2,5	$\text{KNO}_3 + \text{acetato}$	-1,22	$5,2 \text{ ng L}^{-1}$	65
-0,3	60	8,0	$\text{NaNO}_3 + \text{CH}_3\text{COONa}$	-1,40	$15 \text{ ng L}^{-1}$	66
-1,0	60 e 240	10	$\text{NaNO}_3 + \text{CH}_3\text{COONa}$	-1,20	$1,5 \text{ ng L}^{-1}$	67
-1,0	60	10	$\text{NaNO}_3 + \text{CH}_3\text{COONa}$	-1,20	$2,6 \text{ ng L}^{-1}$	68
-1,0	60	5,0	$\text{KNO}_3 + \text{CH}_3\text{COONa}$	-1,24	$5,2 \text{ ng L}^{-1}$	69
-1,0	150	40	$\text{KNO}_3$	-1,25	$70 \text{ ng L}^{-1}$	70

### 2.2.1.3 Arsênio

Os estados de oxidação, mais comuns, do As são (–III) em  $\text{AsH}_3$  (hidreto de arsênio), (+III) e (+V). Os potenciais de redução padrão, em meio ácido, reportados na literatura [71] são apresentados na Figura 9.



**Figura 9 – Potenciais de redução padrão para arsênio ( $E^\circ$  / V)**

Contaminações de águas por As é um problema mundial que nos últimos anos vem chamando a atenção dos pesquisadores. São descritos trabalhos sobre a especiação deste metal empregando-se diversas técnicas analíticas [72-75], devido a sua toxicidade. Biologicamente, As(III) apresenta maior toxicidade quando comparado com As(V) [76].

Um sumário dos efeitos causados por As em meio ambientais e seus efeitos à saúde são relatados pela U. S. EPA [77], sendo indicado uma concentração máxima permitida de  $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , em água potável [78].

A liberação de compostos de As no meio ambiente está associada com uma variedade de processos industriais ligados, por exemplo, à produção de vidros, plásticos, produtos químicos e farmacêuticos, mineração, pesticidas e herbicidas à base de As [51,76,79], o que torna muito importante a sua especiação para diversas áreas.

Os métodos polarográficos de análise apresentam uma grande sensibilidade na determinação de arsênio inorgânico em matrizes aquosas. Conforme comentando anteriormente, estes métodos voltamétricos envolvem uma etapa de pré-concentração eletroquímica, onde As(III) é primeiramente depositado no eletrodo de trabalho e posteriormente redissolvido em solução durante a varredura do potencial [79].

Nos últimos anos uma série de artigos foram publicados reportando análises de traços, utilizando técnicas eletroquímicas por voltametria acoplada a polarografia diferencial de pulso nos modos: anódico (DPASV) [80-84] e catódico (DPCSV) [54, 85-92].

Na determinação de As por DPASV utilizou-se eletrodo de Au [80] ou eletrodo de carbono modificado eletroquimicamente (ECME) com Au [81-83] e Cu [84], por outro lado quando utiliza-se DPCSV o eletrodo de trabalho empregado foi HMDE.

Os compostos de As(V) não exibem atividade polarográfica em eletrólitos aquosos, sendo eletroquimicamente inertes [79,93]. Somente em solução de HCl  $11,5 \text{ mol L}^{-1}$  foi possível observar um onda de redução [94] de As(V) para As(III).

Uma etapa de pré-tratamento da amostra envolvendo a redução se faz necessária antes de sua determinação polarográfica. Após a redução de As(V) para As(III), a concentração total de arsênio pode ser determinada. Vários agentes redutores são utilizados, entre eles: cloreto de cálcio [82], hidrazina [54], manitol [87,88], mistura de ácido ascórbico com iodeto de potássio [88,90,92], cisteína [89] e tiosulfato [91].

Conforme comentado anteriormente Sancho *et al.* [54] analisaram açúcar



refinado e arsênio foi determinado em meio de HCl,  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ , na presença de  $0,04 \text{ mmol L}^{-1}$  de hidrazina, condição pré-estudada por Li e Smart [95].

Greulach e Henze [86] e Henze *et al.* [87] utilizaram cloreto de sódio,  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ , e ácido perclórico/perclorato de sódio, como eletrólito de suporte, respectivamente, e As foi determinado em matrizes de águas naturais [86,87] e sedimentos [86].

As melhores condições para a quantificação de As total em planta [88], águas naturais [90] e sedimentos [92] foram investigadas e nestes estudos foram utilizados  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl [88,90] e  $0,43 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido acético [92], como eletrólito de suporte.

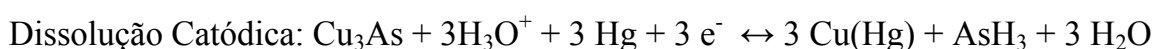
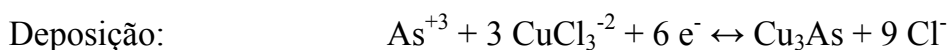
Kowalska e colaboradores [88,92] adicionaram ácido sulfúrico e aqueceram a matriz à  $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$  para remover o ácido nítrico utilizado na digestão. Após o resfriamento, iodeto de potássio e ácido ascórbico foram adicionados e esperou-se 10 minutos, tempo suficiente para a redução de  $\text{As(V)} \rightarrow \text{As(III)}$  para o início da realização das análises polarográficas. O mesmo tempo de redução também foi utilizado nos estudos de Barra e colaboradores [90].

Observa-se que a etapa de redução não é uma tarefa simples, oferecendo alguns inconvenientes de acordo com o agente redutor utilizado, como é o caso da necessidade de aquecimento, a qual pode ocasionar perdas por volatilidade, tornando o processo pouco preciso e o tempo de análise muito longo [91].

Ferreira e Barros [91], determinaram As total em água naturais e observaram que na presença de uma concentração de tiosulfato de  $3,2 \text{ mmol L}^{-1}$  obteve-se melhores resultados em meio de HCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo a reação de redução de  $\text{As(V)}$  para  $\text{As(III)}$  instantânea.

Dos trabalhos citados, onde são utilizados HMDE, todos descrevem a importância da presença de  $\text{Cu(II)}$  para a determinação de As, isto porque As não pode ser determinado diretamente, pois este eletrodo não possui sensibilidade adequada para analisar traços do elemento, devido à sua baixa solubilidade no mercúrio. No entanto mediante a adição de cobre ocorre a formação de um composto intermetálico, o que possibilita a pré-concentração do arsênio na superfície do eletrodo. Supõe-se que um

amálgama de cobre seja formado sobre a superfície da gota do eletrodo de mercúrio e esta reage com As(III), dando origem a arseniato de cobre (As-Cu), o qual é reduzido durante a redissolução catódica [95], conforme a reação abaixo.



A Tabela V apresenta um resumo das condições experimentais utilizadas na determinação de As em diferentes matrizes.

Com base na metodologia e condições experimentais aplicadas para a determinação de Cu, Cr e As, neste trabalho investigou-se a melhor metodologia para a determinação desses metais em postes tratados com CCA.

**Tabela V – Condições Experimentais Utilizados para a Determinação de As.**

$E_d$ (V)	$t_d$ (s)	Eletrólito de Suporte	$E_p$ (V)	L. D.	REF.
-0,40	60	HCl – 2 mol L <sup>-1</sup>	-0,78	μg Kg <sup>-1</sup>	54
-0,55	60	NaClO <sub>4</sub> + NaCl + CuSO <sub>4</sub>	-0,88	11 μg L <sup>-1</sup>	86
-0,55	60	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 0,4 mol L <sup>-1</sup>	-0,68	0,52 μg L <sup>-1</sup>	87
-0,45	120	HCl – 1 mol L <sup>-1</sup>	-0,75	0,06 ng L <sup>-1</sup>	88
-0,44	60	HCl – 1 mol L <sup>-1</sup>	-0,70	0,06 μg L <sup>-1</sup>	90
-0,40	180	HCl – 1 mol L <sup>-1</sup>	-0,82	0,20 μg L <sup>-1</sup>	91

## 2.3 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é propor uma metodologia, baseada em técnica eletroquímica, para a determinação de Cu, Cr e As em amostras de madeira visando a aplicação no controle de qualidade e da deterioração dos postes de madeira tratados com CCA. Com este método espera-se poder estabelecer parâmetros e critérios de avaliação da durabilidade e controle da qualidade dos tratamentos preservativos em madeira. Além disso, os conhecimentos gerados nesta pesquisa poderão ser utilizados futuramente em estudos de contaminações de solos e águas, além de facilitar o controle ambiental relacionado à disposição de postes retirados de serviço.

Para isto este trabalho esta descrito em quatro etapas:

- I. Analisar uma metodologia para realizar a digestão de amostras de madeira tratada de modo a solubilizar os metais;
- II. Avaliar o conteúdo de Cu, Cr e As em madeira tratada por espectroscopia de absorção atômica (AAS);
- III. Identificar as condições necessárias para a determinação de Cu, Cr e As. Para tanto, serão avaliados parâmetros tais como: potencial de pré-concentração ( $E_d$ ), tempo de pré-concentração ( $t_d$ ), pH, concentração de agente redutor ( $[RED]$ ), quando necessário, e o eletrólito mais adequado;
- IV. Avaliar o conteúdo de Cu, Cr e As em madeira tratada por Técnicas Eletroquímicas.

## CAPÍTULO III

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo será descrita a metodologia adotada para a retirada de seções de postes de madeira, as quais foram utilizadas para a determinação de CCA, bem como o preparo dos corpos de prova para a determinação de umidade e o estudo de sua superfície por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Também será abordado como foi realizada a abertura da amostra, ou seja, sua transformação em uma solução para posterior análise por Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS) e por técnicas eletroquímicas.

#### 3.1 Coleta das Amostras

Para o desenvolvimento do presente estudo foram avaliadas amostras de postes de madeira tratadas com CCA e retiradas de regiões de atuação da empresa RGE, estado do Rio Grande do Sul, de origem da região Metropolitana conforme ilustrado na Figura 10.

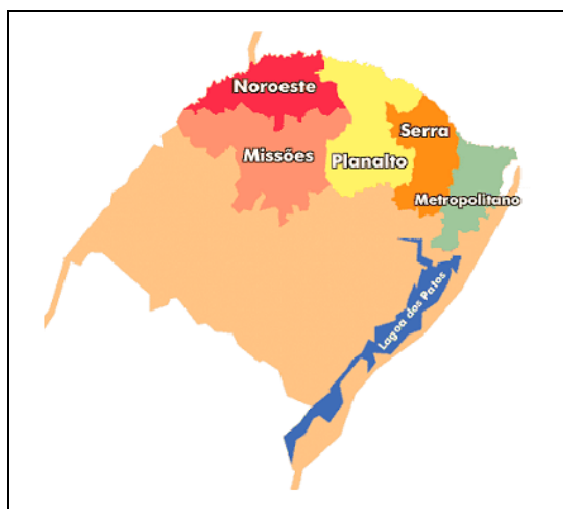
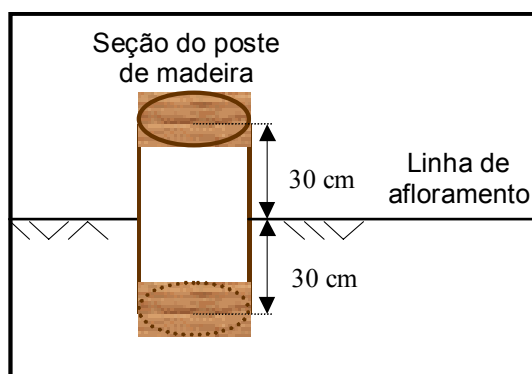


Figura 10 – Mapa das áreas de atuação da empresa RGE. Em verde, região Metropolitana onde foram retiradas as amostras de postes elétricos para o desenvolvimento do presente estudo.

Foram coletadas amostras de postes de madeira com as seguintes características: i) poste novo e ii) poste com sinal de apodrecimento, identificados como C2 e C3, respectivamente. A seção dos postes escolhida para a análise corresponde a região a 30 cm da linha de afloramento como observado na Figura 11. Para os postes com sinais de apodrecimento foram escolhidas seções na linha de afloramento, mas que ainda possuíam quantidade e continuidade significativa de tecido lenhoso, ou seja, sem a presença de fendas ou vazios pronunciados.



**Figura 11 – Esquema de seção de poste de madeira coletado.**

Após a retirada das amostras de postes em serviço, estas foram embaladas com filme de PVC e sacos plásticos e guardadas em ambiente livre de umidade e luz. Também foram identificadas e nomeadas, colocando-se etiquetas adesivas para indicar a posição em relação à base e ao topo. Por meio da placa de identificação do poste retirado era possível conhecer a data de tratamento e as dimensões dos postes, os quais estão apresentados na Tabela VI.

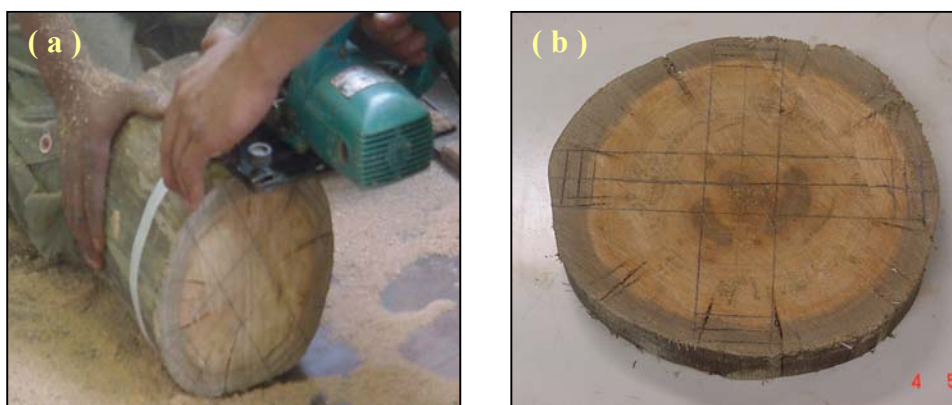
**Tabela VI – Dados para a identificação das amostras de madeira.**

Amostra	Descrição	Perímetro no Afloramento (cm)	Comprimento do Poste (m)	Data de Tratamento
C2	Poste Novo	72,5	11	Setembro / 2001
C3	Poste Deteriorado	86,5	9,0	Setembro / 1986

### 3.2 Preparo das Amostras

Com o intuito de obter amostras representativas das seções de poste em estudo foram realizados diversos procedimentos para a obtenção de material para análise de Cu, Cr e As em diferentes profundidades.

Após identificação, as amostras a serem estudadas foram cortadas, com auxílio de um serra circular, uma região adjacente ao plano da linha de afloramento, Figura 12 a, onde esta ficou em forma de “discos” de espessura de 5 cm, Figura 12 b.



**Figura 12 – Fotografia (a) do corte na região adjacente ao plano da linha de afloramento e (b) “discos” na espessura de 5 cm.**

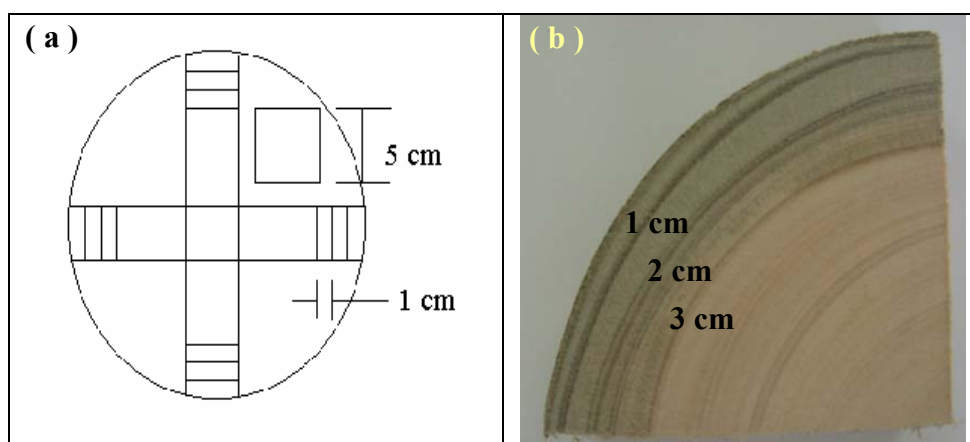
Para se determinar a retenção e profundidade do preservativo presente na madeira, da parte exterior do alburno<sup>1</sup> até atingir o cerne<sup>2</sup> de cada amostra, na direção radial, foram ainda demarcadas as regiões de 1, 2 e 3 cm, como esquematizado na Figura 13 conforme recomendações da NBR 6232 [23]. Nesta etapa os corpos de prova foram cortados com o auxílio de uma serra fita.

As amostras da região de 1, 2 e 3 cm ficaram na forma aproximada de “plaquinhas” com dimensão de 5 x 1 cm, Figura 14 a. O próximo passo foi transformar este material em pó ou em cavacos para obter uma melhor eficiência na etapa de

<sup>1</sup> Parte externa do tronco de uma árvore que geralmente se distingue da parte interna pela sua cor mais clara. Normalmente o alburno contém substâncias de reserva, por exemplo, amido, e é permeável à passagem de líquidos.

<sup>2</sup> Parte do lenho constituída por camadas internas que, na árvore em crescimento, cessaram de conter células vivas e cujas substâncias de reserva (como por exemplo, o amido) foram consumidas ou transformadas em outras peculiares ao cerne.

digestão da amostra. Uma etapa intermediária foi necessária, cortar estas “plaquinhas” em formas de “gravetos”, Figura 14 b. Após o corte, estes gravetos foram triturados, utilizando um processador, obtendo-se a madeira na forma de pó ou cavacos, Figura 14 c.



**Figura 13 – Esquema de região de corte (a) e ilustração (b) representando as distâncias da análise de retenção de Cu, Cr e As.**



**Figura 14 – Fotografia (a) das “plaquinhas” cortadas (b) utilização de gravetos para uma posterior trituração e (c) madeira após trituração no processador.**

Para determinar o grau de penetração do preservativo na madeira (quantificação de Cu, Cr e As) é necessário realizar um pré-tratamento de modo a digerir a amostra e obter-se uma solução. Em nosso estudo é necessário avaliar qual metodologia mais adequada para a digestão da amostra de modo que toda matéria orgânica seja destruída sem perdas dos metais. Desta maneira utilizou-se dois

processos, os quais são descritos a seguir, para avaliar qual a melhor metodologia.

### 3.3 Digestão das Amostras

Para avaliar qual o procedimento mais adequado para a digestão da amostra, utilizou-se inicialmente uma solução de CCA-puro, fornecido pela RGE e seguiram-se dois procedimentos diferentes. Esta solução de CCA-puro, cujo conteúdo de cada dos metais foi determinada por AAS, foi então digerida, conforme abaixo descrita, e analisadas por AAS para quantificar as possíveis perdas.

#### 3.3.1 Procedimento 1

No *Procedimento 1* seguiu-se recomendações da norma brasileira, *Penetração e Retenção de Preservativos em Postes em Madeira*, NBR 6232 [23].

Inicialmente preparou-se uma mistura de oxidante a qual consiste de 2 partes de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) à 80% (MERCK) e uma parte de ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) à 70% (MERCK) em volume.

Em um balão adicionou-se, aproximadamente, 2,5 g da amostra, 2,5 mL de  $\text{HClO}_4$  e 25 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) (MERCK). Com o auxílio de uma manta aquecedora, a solução foi aquecida lentamente. Quando houve diminuição dos vapores, esperou-se o esfriamento e foram adicionados 7,5 mL do oxidante e re-aquecido até a obtenção de uma solução clara, evitando a fervura prolongada.

O processo de destruição da matéria orgânica foi realizado em uma capela de exaustão, conforme recomendado. Um fluxograma esquematizando as etapas envolvidas neste procedimento é apresentado na Figura 15.



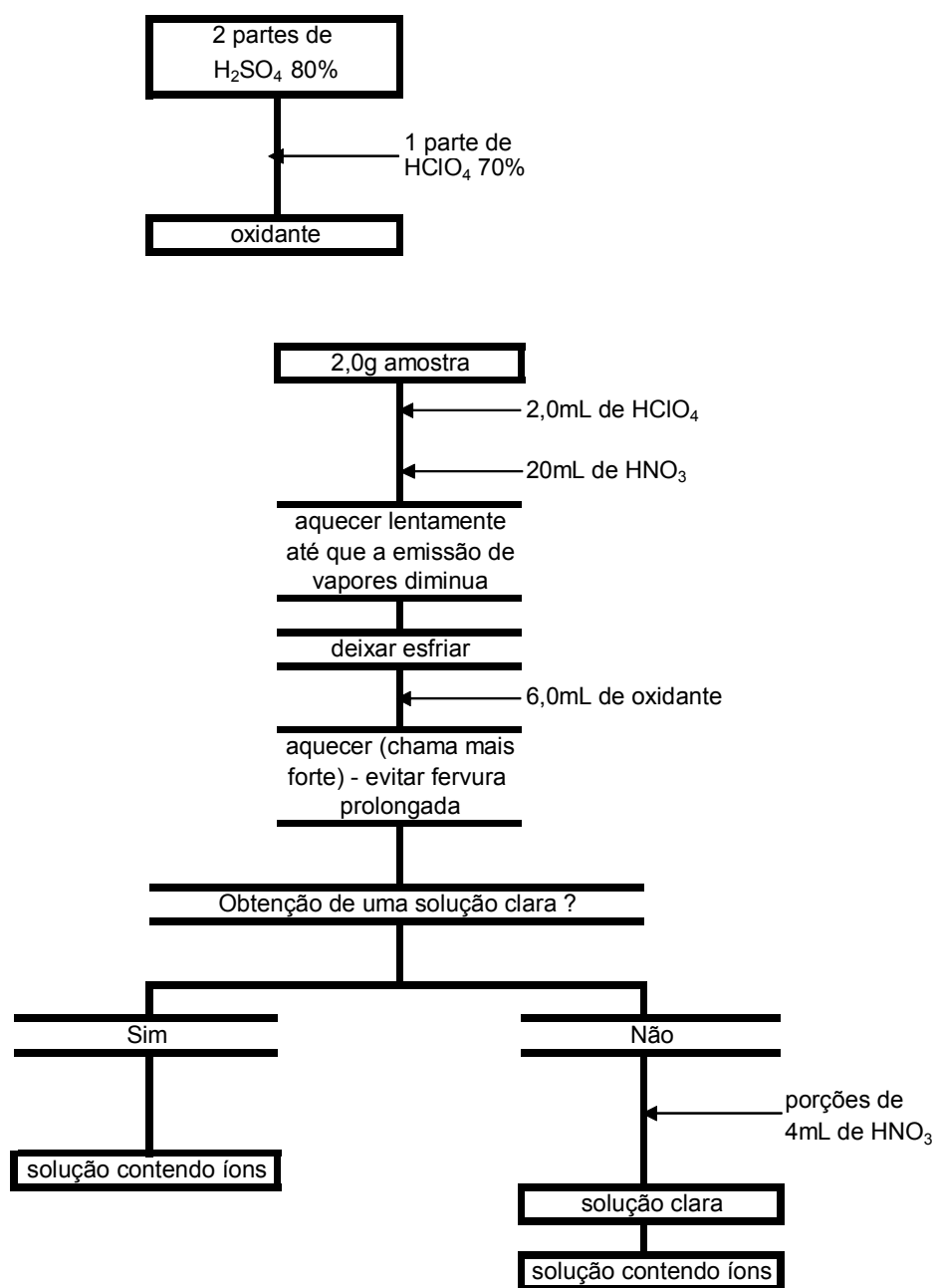


Figura 15 – Esquema representativo para a mineralização de postes de madeira seguindo NBR 6232.

### 3.3.2 Procedimento 2

Neste procedimento, seguiu-se o estudo de D'Ilio *et al.* [96], utilizando forno microondas. Em um recipiente (cilindro) de Teflon<sup>®</sup>, Figura 16, colocou-se cerca de 500 mg da amostra de madeira moída e foi adicionado 5 mL de HNO<sub>3</sub> 65%, 1 mL de

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (VETEC) e 1 mL de água Milli-Q. Após a adição dos reagentes, o cilindro foi devidamente fechado, Figura 16 a, travou-se o sistema, Figura 16 b, e colocou-se no microondas, Figura 16 c e d, e o mesmo foi ligado seguindo a programação proposta: 2 min. em 250 W, 2 min. em 0 W, 5 min. em 250 W, 5 min. 400 W e 5 min. em 600 W. Terminada esta etapa, esperou-se o resfriamento e realizou-se um segundo ciclo igual ao primeiro. Após o esfriamento da segunda etapa, o cilindro foi aberto e a solução obtida foi transferida para um balão de 25 mL sendo aferido com água Milli-Q.

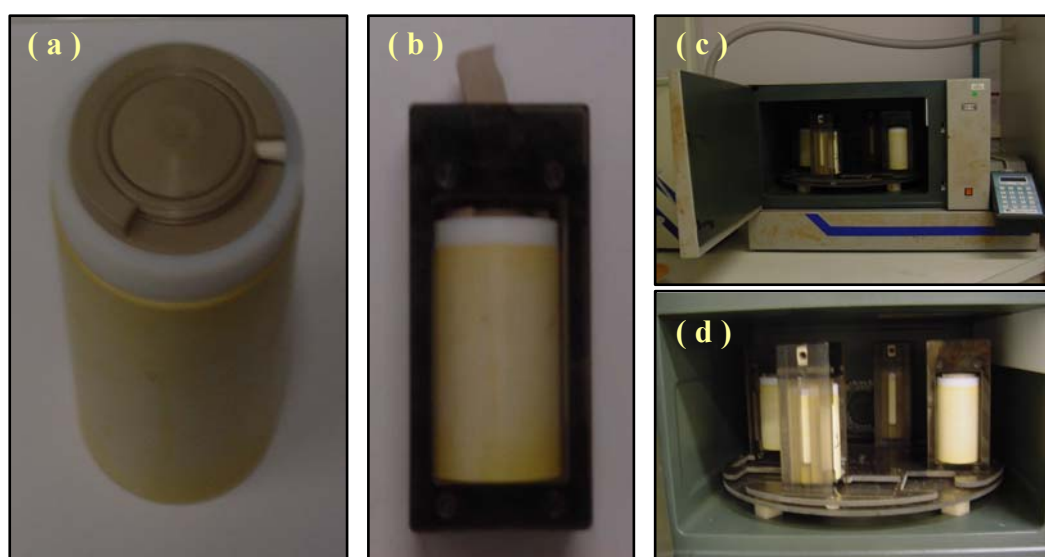


Figura 16 – Fotografias para digestão utilizando forno microondas.

### 3.4 Equipamentos

Para a destruição da matéria orgânica utilizou-se um forno microondas industrial da marca PROVECTO SISTEMAS ANALÍTICOS, modelo DGT 100.

As análises de AAS foram realizadas por Espectrofotômetro de Absorção Atômica, Perkin-Elmer, modelo 4100 com atomização em chama, para Cu e Cr, e geração de vapor/hidretos, para As.

Nas análises da morfologia das amostras foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura marca PHILIPS modelo XL 30.

Um polarógrafo EG&G PARC modelo 394 foi usado para as medidas eletroquímicas acoplado a um HMDE como eletrodo de trabalho (ET) – EG&G PARC modelo 303A. Um eletrodo Ag/AgCl ( $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ ) e fio de platina foram usados na célula polarográfica como referência (ER) e auxiliar (EA), respectivamente, tendo a célula polarográfica, capacidade para 10 mL, conforme ilustrado na Figura 17. O polarógrafo era acoplado a um microcomputador, que possui um software Analytical Voltammetry M394, para o registro e aquisição das medidas.



**Figura 17 – Fotografia de uma célula polarográfica com os seus respectivos eletrodos.**

Nas determinações dos metais nas amostras utilizou-se a técnica de voltametria de redissolução, no modo catódico para As e Cr e anódico para Cu, sendo os parâmetros de leitura e determinação ajustados nas condições exibidas na Tabela VII.

**Tabela VII – Condições e parâmetros utilizados no polarógrafo para leitura e determinação de Cu, Cr e As.**

PARÂMETROS EXPERIMENTAIS	
Tempo de Purga ( $t_{\text{purgue}}$ )	600 s
Troca de Gotas de Mercúrio antes da Eletrólise	2
Tempo de Taxa de Crescimento da Gota	0,4 s
Velocidade de Varredura ( $\nu$ )	$10 \text{ mV s}^{-1}$
Amplitude de Pulso ( $\Delta E$ )	50 mV
Amplitude dos Passos	4 mV
Tempo de Equilíbrio ( $t_{\text{eq}}$ )	10 s

### 3.5 Reagentes e Soluções

Todas as soluções foram preparadas utilizando água Milli-Q e armazenadas em frascos de vidro, sendo estes, e toda vidraria deixadas em  $\text{HNO}_3$ ,  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , durante várias horas para a descontaminação. Antes de seu uso estas foram enxaguadas com água Milli-Q.

Para a determinação de Cu e As, utilizou-se como eletrólito de suporte HCl (MERCK),  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , enquanto que para Cr, utilizou-se uma mistura, 1:1, de  $\text{KNO}_3$  (VETEC),  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , e solução tampão acético-acetato, obtida da mistura de ácido acético (REAGEN) e acetato de sódio (MERCK).

Soluções estoque com concentração de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de Cu(II), As(V), Cr(III) foram preparadas pela diluição de ampolas de “Tritisol” (MERCK) dissolvidos em água Milli-Q, ácido nítrico ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) e ácido clorídrico (4,2%), respectivamente.

Para a obtenção de solução estoque de As(III),  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , dissolveu-se 0,132 g de  $\text{As}_2\text{O}_3$  (MERCK) em 1,0 mL de NaOH 20% (v/v) sendo posteriormente neutralizado com 2,0 mL de HCl concentrado e adicionava-se a um balão de 100 mL, completando com água Milli-Q. Para solução padrão de Cr(VI),  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , dissolveu-se 0,239 g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (REAGEN) em 100,0 mL de água Milli-Q.

As soluções padrão eram diluídas, quando necessário, para  $100$  e  $10 \text{ mg L}^{-1}$  e as soluções estoques de Cu(II), As(V), Cr(III) e Cr(VI) eram preparadas uma vez por mês, enquanto que solução padrão de As(III) era preparada uma vez por semana, evitando uma possível oxidação e/ou contaminações.

Solução estoque de ácido dietilenotriaminopentaácetido – DTPA - (SIGMA),  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ , foi dissolvido em água contendo 2,0 moles de hidróxido de sódio por mol de DTPA.

Uma solução estoque de  $20,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de tiosulfato de sódio -  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  – (REAGEN), foi utilizada como agente redutor para a determinação de As(V).

### 3.6 Procedimento

Inicialmente foram realizadas as medidas de DPCSV ou DPASV para as soluções do branco, ou seja, os eletrólitos especificados para cada análise sem a presença da amostra ou solução padrão. Neste caso todos os parâmetros utilizados para a obtenção dos polarogramas foram iguais aos utilizados para a análise das amostras.

No estudo de otimização e determinação das condições experimentais a serem empregadas na determinação por polarografia, soluções padrão eram adicionadas ao eletrólito com auxílio de uma micropipeta e as medidas eram realizadas considerando os parâmetros exibidos na Tabela VII. Para a quantificação dos metais em madeira, 100  $\mu\text{L}$  da solução digerida era adicionada à célula contendo o eletrólito adequado.

Cada varredura e análise foram repetidas três vezes de modo a se obter um valor médio da variação da corrente. O potencial e tempo de pré-concentração para cada metal são apresentados a seguir, de acordo com as condições otimizadas.

Para a determinação de Cu foi aplicado um potencial de pré-concentração de -0,70 V durante 100 s e após o tempo de repouso ( $t_{\text{eq}}$ ), a varredura de pulso diferencial no modo anódico foi realizado de -0,70 V a -0,10 V.

No caso da determinação de Cr aplicou-se durante 100 s um potencial de pré-concentração em -1,00 V. A seguir era realizada uma varredura de pulso diferencial no modo catódico no intervalo de potencial de -1,00 a -1,40 V.

A determinação de As foi feita por varredura de pulso diferencial no modo catódico no intervalo de potenciais de -0,50 a -1,00 V. Foi realizada antes da varredura uma etapa de redução e pré-concentração. A redução foi realizada na presença de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , durante 100 s, sendo posteriormente aplicado um potencial de -0,50 V durante 80 s.

### 3.7 Medidas de Umidade e Densidades Aparente e Básica

Para a obtenção dos valores médios de umidade, densidades aparente e básica foram seguidas as recomendações da NBR 7190/97 [10], referente a ensaios físicos,

onde com o auxílio de uma serra fita cortou-se corpos de prova retangulares, nas dimensões de 3 x 2 x 5 cm.

Para a análise de reprodutibilidade foram cortados 3 corpos de prova para cada amostra e suas arestas foram medidas com o auxílio de um paquímetro. Após o corte, determinou-se a massa de cada amostra e posteriormente estas foram deixadas em uma estufa (ODONTOBRÁS) por 48 horas, a  $100 \pm 3$  °C, para a secagem do material, sendo então este novamente pesado. Através das Equações I, II e III pode-se determinar a porcentagem de umidade e calcular as densidades aparente e básica respectivamente, de cada uma das amostras de madeira.

### **3.8     *Análise de Superfície por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)***

Para examinar a superfície da madeira foram cortadas porções a 1, 2 e 3 cm das amostras C2 e C3. Após o corte, estas amostras foram metalizadas com Au, sendo posteriormente analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

## CAPÍTULO IV

### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão discutidos os resultados obtidos na análise do método mais eficiente para a abertura da amostra (mineralização), convertendo a madeira, que se encontrava na forma de pó ou cavacos, em uma solução contendo os metais a serem determinados por Técnicas Eletroquímicas e AAS.

Neste capítulo também serão discutidos os resultados de otimização das condições dos parâmetros eletroquímicos para uma posterior quantificação de Cu, Cr e As em postes preservados, por meio das técnicas empregadas, validando-os por AAS. Em seguida serão apresentados os resultados obtidos para a determinação dos metais nas amostras de madeira, os quais são comparados com os resultados de AAS.

#### **4.1 *Exame de Sanidade Biológica das Amostras Retiradas de Postes em Serviço***

A amostra C3 foi encaminhada para o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) para exame de sanidade biológica para avaliar a ocorrência de fungos filamentosos.

A amostra foi examinada macro e microscopicamente. Para os exames microscópicos foram preparadas lâminas sem coloração e coradas com safranina e picroanilina azul. Estas lâminas foram observadas em microscópio óptico comum, sob luz difusa e polarizada.

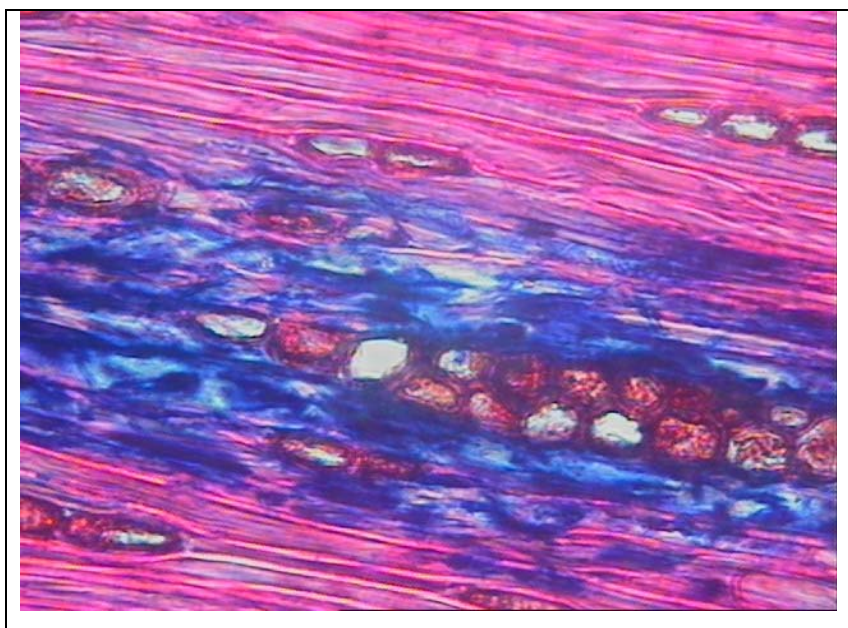
O exame macroscópico, complementado pela análise microscópica da região externa e interna de C3, confirmou a deterioração da madeira e a presença de estruturas típicas de fungos apodrecedores (podridão branca) nas regiões de alburno e do terço externo do cerne.

Nas Figuras 18 e 19 podem ser observados os aspectos microscópicos da região afetada por fungos no interior das fibras.

Na Figura 18 a região de coloração azul é a mais atacada pelos fungos. Na Figura 19 as paredes finas (sem coloração) e as Hifas (coloração branca) podem ser observados no lúmen (interior) das células.

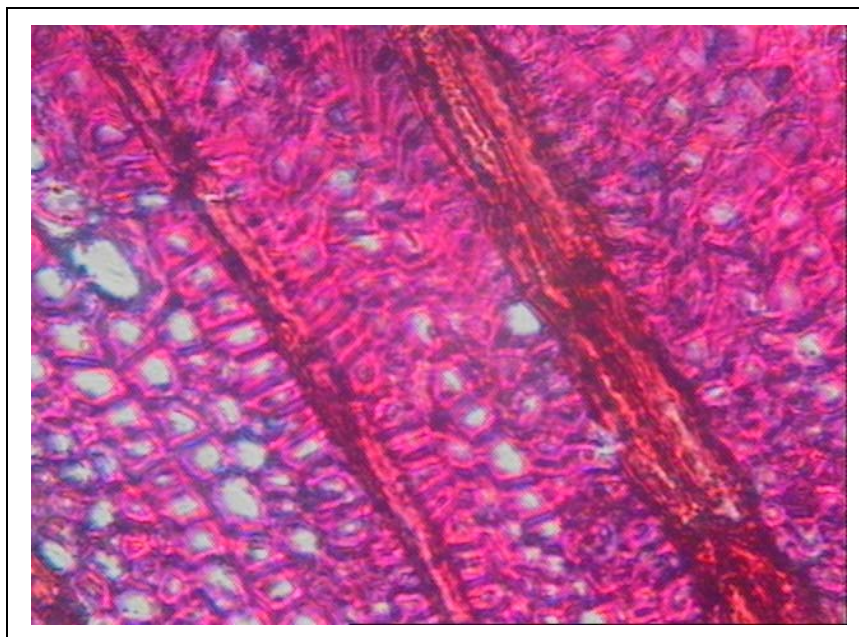
Salienta-se que os fungos apodrecedores identificados na amostra C3 são responsáveis por profundas alterações nas propriedades físicas e mecânicas da madeira, devido à progressiva destruição das moléculas que constituem suas paredes celulares. Os grupos de fungos apodrecedores distinguem-se entre si pelo tipo de ataque à madeira, que se traduz em alterações em seu aspecto macroscópico.

Os fungos de podridão branca degradam todos os componentes químicos estruturais da madeira incluindo a celulose, embora em alguns casos, a lignina possa ser preferencialmente removida. A madeira atacada por este grupo de fungos perde seu aspecto lustroso e sua cor natural, tornando-se esbranquiçada e adquire, além disso, uma consistência esponjosa. Em alguns casos, linhas escuras demarcam a região atacada.



**Figura 18 - Detalhe da análise microscópica onde a região pigmentada com picroanilina azul permite melhor visualização da região afetada por fungos no interior das fibras – corte longitudinal – 40x.**





**Figura 19 – Detalhe das hifas no interior das fibras – corte transversal – 40 x**

Os fungos filamentosos presentes na amostra são disseminados no ambiente por meio de esporos que, em condições propícias de umidade e temperatura, originam filamentos ou hifas. As hifas desses fungos penetram profundamente na madeira, alimentando-se das substâncias que a constituem.

## **4.2 Estudo da Mineralização**

Inicialmente as amostras de madeira foram mineralizadas seguindo dois procedimentos, conforme descrito na *Parte Experimental*, (1) respeitando a NBR 6232 [23], esquematizada na Figura 15 (parte experimental) e (2) utilizando forno microondas para a destruição da matéria orgânica, seguindo programação das potências (P) e tempos sugeridos pela literatura [96].

Para avaliar qual a melhor metodologia para mineralização das amostras sem perdas de metais, utilizou-se uma solução de CCA puro. Esta solução foi dividida em três partes: (1) uma porção foi analisada por AAS para a quantificação dos metais (Cu, Cr, As), (2) outra passou pelo processo de digestão, denominado de *Procedimento 1* e (3) digestão no forno microondas, nomeada de *Procedimento 2*. Neste caso, seguiu-se

o estudo de D'Ilio [96], no qual foram determinadas as quantidades de As e Cu em amostras de arroz. As soluções obtidas nos *Procedimentos 1 e 2* também foram analisadas por AAS, para efeito de comparação e determinação das perdas efetivas dos metais que ocorreram durante o tratamento da amostra.

Estabelecendo que a amostra de CCA pura analisada por AAS continha 100 % de Cu, Cr e As, calculou-se então a porcentagem encontrada nas análises por AAS em cada uma das soluções obtidas nos *Procedimentos 1 e 2*, podendo assim calcular a porcentagem de metal recuperada, apontados na Tabela VIII.

**Tabela VIII – Valores de porcentagem de cada metal recuperado, analisado por AAS, empregando os *Procedimentos 1 e 2* para digestão da matriz.**

Procedimento	% Recuperada		
	Cu	Cr	As
1	105	98,7	94,2
2	104	99,9	95,5

Na Tabela VIII observa-se que os valores de porcentagem recuperadas indicam que o *Procedimentos 1 e 2* são próximos daqueles esperados para a solução de CCA pura.

Optou-se por adotar o *Procedimento 2* nas amostras de postes de madeira por 3 motivos. O primeiro é que o *Procedimento 1* é muito longo, cerca de 30 a 40 minutos para cada amostra, causando assim uma certa demora no que se diz a respeito à destruição da matéria orgânica. Por outro lado, o método utilizando forno microondas é rápido e tem capacidade para a digestão simultânea de 6 amostras, tornando assim um método mais rápido. Segundo, o *Procedimento 1* necessita de cuidados especiais no seu manuseio, uma vez que há manipulações de ácidos concentrados que são aquecidos a temperaturas elevadas. Terceiro, o *Procedimento 2* requer apenas uma pequena quantidade de amostra e conseqüentemente a utilização de uma menor quantidade de reagentes e ainda estes reagentes são mais simples de serem adquiridos, uma vez que o *Procedimento 1* requer a utilização de ácido perclórico que tem sua venda controlada pelo ministério do Exército.

Estabelecendo a metodologia a ser empregada na destruição da matéria orgânica, as amostras de madeira moída, passaram pelo tratamento em forno microondas para a obtenção de sua respectiva solução para posterior análises, via eletroquímica e por AAS, conforme serão discutidos nos próximos tópicos.

Antes da determinação da concentração dos metais nas amostras de madeira optou-se por fazer um estudo sobre algumas características e propriedades da madeira que são importantes para os pesquisadores que trabalham nesta área. Estas propriedades são a umidade, a densidade aparente e básica bem com uma análise da morfologia por MEV da madeira nova e com sinais de apodrecimento, buscando correlacionar estas análises à concentração dos metais nas amostras. Estes resultados serão apresentados a seguir.

#### 4.3 *Medidas de Umidade, Densidades Aparente e Básica*

Os valores de umidade, densidades aparente e básica das amostras C2 e C3, foram determinados conforme especificado na parte experimental e utilizando-se as Equações I, II e III, respectivamente, e os resultados obtidos encontram-se na Tabela IX.

**Tabela IX – Valores médios de umidade e densidades aparente e básica.**

Amostra	Volume (cm <sup>3</sup> )	Massa (g)		Umidade (%)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	
		Aparente	Seca		Aparente	Básica
C2	29,39	30,19	13,75	54,46	1,03	0,74
C3	27,62	30,46	14,03	53,94	1,10	0,51

A umidade de todas as amostras analisadas apresentou valores acima de 50%, sendo que para a amostra C3 este valor pode ser justificado em função da região amostrada (afloramento). Para a amostra C2 este nível de umidade pode estar associado a um recém-tratamento, considerando que estas amostras foram retiradas do alburno recém impregnado com CCA.

Os valores obtidos para as densidades aparente e básica estão de acordo com as faixas de umidade para as espécies de eucalipto utilizadas para postes de madeira [5].

#### 4.4 *Análise da Superfície por Microscopia Eletrônica de Varredura*

A superfície das amostras de madeira C2 e C3 retiradas da região de 1 cm foram examinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as micrografias obtidas são apresentadas na Figura 20.

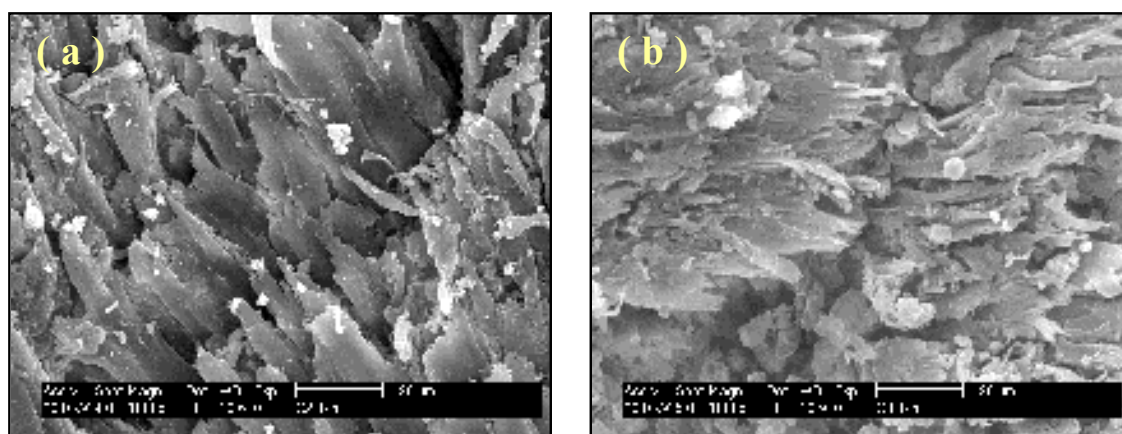


Figura 20 – Micrografias para as amostras na região de 1 cm para (a) poste novo – C2 e (b) poste deteriorado – C3 (aumento de 1000x).

Observa-se na Figura 20a que na micrografia de madeira do poste novo tem-se uma morfologia mais definida e há uma certa orientação das fibras, quando comparada com a micrografia do poste deteriorado (Figura 20b).

Uma maior organização foi apresentada quando se variou a profundidade da retirada das duas amostras estudadas (micrografias não apresentadas). Este comportamento era esperado, uma vez que as amostras nas regiões de 1 cm, estão mais susceptíveis a ataques de fungos e insetos, devido ao sua maior exposição ao meio ambiente.

#### **4.5 Estudo de otimização dos parâmetros a serem utilizados nas medidas eletroquímicas**

Como discutido na introdução deste trabalho, antes do início das análises das amostras de interesse, pela técnica de polarografia, foi necessário um estudo da otimização dos parâmetros nos quais seriam realizadas estas análises. Este estudo baseou-se em trabalhos publicados nos últimos anos visando a otimização dos parâmetros para a determinação de Cu, Cr e As utilizando voltametria de redissolução anódica (ASV) para Cu e voltametria catódica adsortiva (CSV) para As e Cr, ambas acopladas a polarografia diferencial de pulso (DPP). Os parâmetros utilizados foram posteriormente aplicados nas análises destes metais em postes de madeira tratados com CCA.

A seguir serão apresentados os resultados obtidos na otimização dos parâmetros experimentais para cada um dos metais estudados.

##### **4.5.1 Cobre**

Em diversos trabalhos da literatura [53,57,97], ácido clorídrico (HCl) é considerado como um eletrólito de suporte apropriado para a determinação de Cu por DPASV devido a formação de clorocomplexos, com este metal, em baixos valores de pH. Desse modo o estudo de otimização dos parâmetros para a análise de Cu(II) foi realizado neste meio e utilizando a técnica de DPASV.

O primeiro parâmetro a ser avaliado foi o potencial de pré-concentração. Para isto utilizou-se uma solução de HCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de um solução padrão de  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$  de Cu(II) e estudou-se a dependência da corrente de pico ( $I_p$ ) com a variação do potencial de pré-concentração ( $E_d$ ), mantendo-se o tempo de pré-concentração ( $t_d$ ) constante e igual a 60 s. Os valores de  $E_d$  variaram entre -0,50 V a -0,90 V e os resultados obtidos são apresentados na Figura 21. Pode-se observar nesta figura a presença de um único pico referente a redissolução do Cu.

Na Tabela X apresenta-se os valores médios obtidos de  $I_p$  ( $\mu\text{A}$ ) vs. a variação do  $E_d$  (V) para os dados da Figura 21. Observa-se que o potencial de pico referente a oxidação do Cu está em torno de  $-0,218 \pm 0,002$  V e que não há uma variação significativa na  $I_p$  com  $E_d$ . Entretanto, como há um valor ligeiramente maior para  $E_d = -0,70$  V, este será o potencial escolhido para a pré-concentração (deposição) de Cu (II).

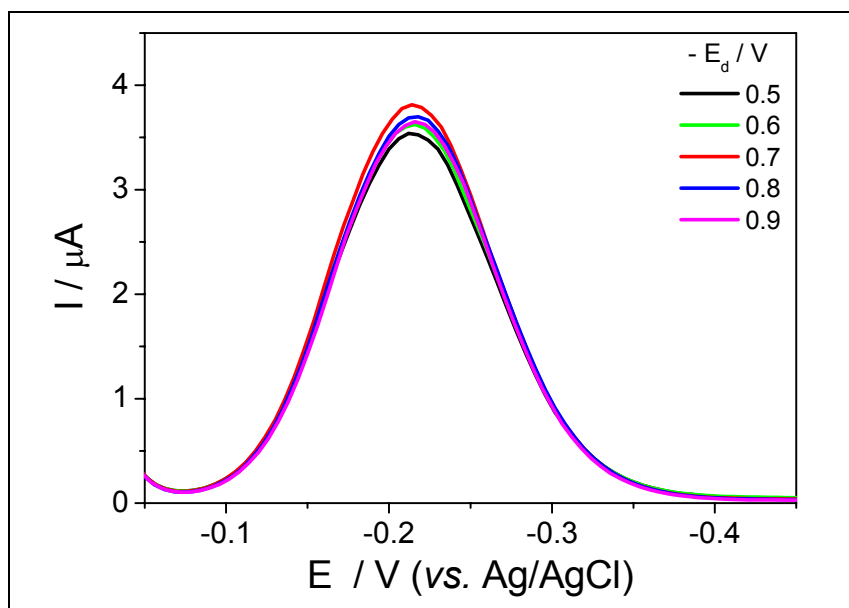


Figura 21 - Voltamogramas de redissolução de Cu para diferentes potenciais de deposição, obtidos em solução de  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$  de Cu(II) em HCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e tempo de pré-concentração de 60 s.

Tabela X – Valores de corrente de picos ( $I_p$ ) e potenciais de pico em função do potencial de pré-concentração ( $E_d$ ) obtidos dos voltamogramas da Figura 21.

$-E_d$ (V)	$-E_p$ (V)	$I$ ( $\mu\text{A}$ )
0,50	0,218	$3,504 \pm 0,065$
0,60	0,216	$3,507 \pm 0,029$
0,70	0,220	$3,686 \pm 0,019$
0,80	0,218	$3,610 \pm 0,011$
0,90	0,216	$3,539 \pm 0,012$

Uma vez conhecido o potencial adequado para a redução de Cu(II) o novo parâmetro a ser analisado foi o tempo de pré-concentração ( $t_d$ ). Para estes estudos foi utilizado uma nova solução nas mesmas condições especificadas anteriormente e o  $t_d$

variou de 10 a 180 s. Na Figura 22 apresenta-se os voltamogramas obtidos e os resultados médios de  $I_p$  vs.  $t_d$ , são dados na Tabela XI, observando um aumento proporcional de corrente com  $t_d$ . Como parece não haver uma saturação da gota com o tempo deposição, para o intervalo de tempo analisado, optou-se por escolher um tempo em que o valor de corrente não fosse muito baixo e que não houvesse problemas com deposição de possíveis impurezas, sendo utilizado  $t_d$  100 s para as demais análises.

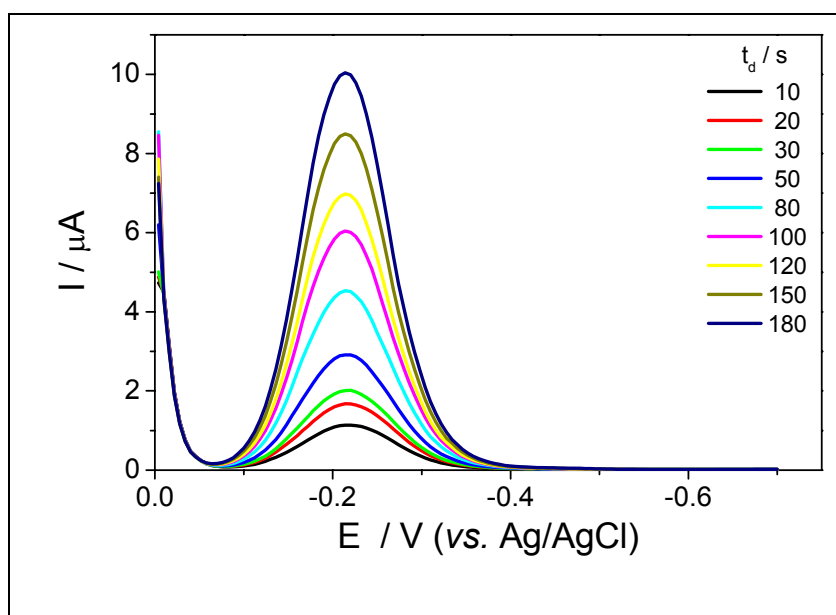


Figura 22 - Voltamogramas de redissolução de Cu para diferentes tempos de deposição, obtidos em solução de  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$  de Cu(II) em HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $E_d = -0,70 \text{ V}$ .

Tabela XI - Valores de corrente de picos ( $I_p$ ) e potências de pico em função do tempo de pré-concentração ( $t_d$ ) obtidos dos voltamogramas da Figura 22.

$t_d$ (s)	$I$ ( $\mu\text{A}$ )
10	$1,085 \pm 0,008$
20	$1,583 \pm 0,024$
30	$1,954 \pm 0,007$
50	$2,837 \pm 0,000$
80	$4,512 \pm 0,088$
100	$5,925 \pm 0,010$
120	$6,874 \pm 0,033$
150	$8,472 \pm 0,127$
180	$9,854 \pm 0,020$

A Tabela XII apresenta um resumo das condições experimentais otimizadas para uma posterior determinação de Cu(II) em madeira tratadas com CCA.

**Tabela XII – Resumo das condições analíticas para a determinação de Cu(II).**

$E_d$ (V)	$E_f$ (V)	$t_d$ (s)	$E_p$ (V)	Eletrólito
-0,70	0,00	100	$-0,218 \pm 0,002$	HCl – 1 mol L <sup>-1</sup>

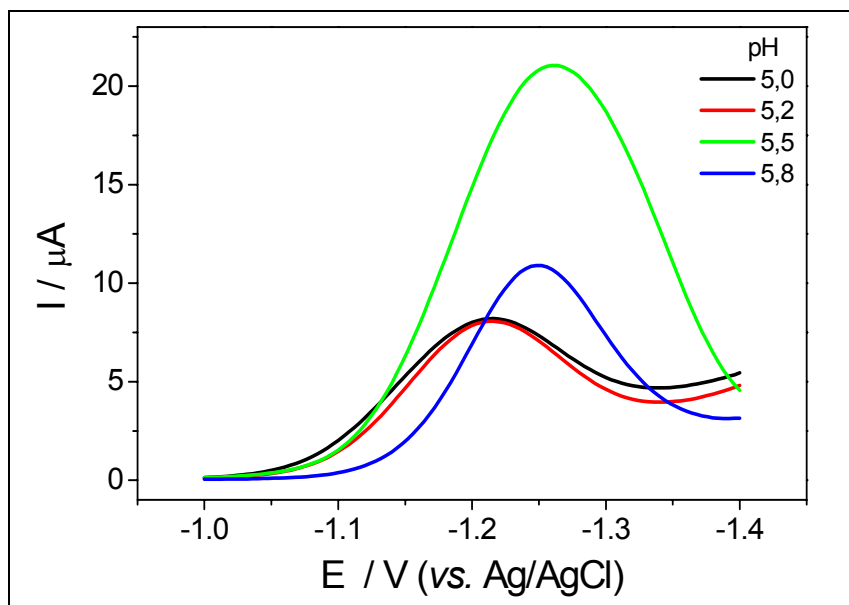
#### 4.5.2 Cromo

A determinação de Cr utilizando técnicas eletroquímicas baseia-se na Voltametria Catódica Adsorbtiva Catalítica (CCSV) na presença nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e DTPA [64,95,98], conforme relatado na introdução deste trabalho.

Assim como Boussermart [65] e Li [69], estudou-se a otimização dos parâmetros como pH, concentração de DTPA, potencial e tempo de pré-concentração.

Nesta etapa do estudo utilizou-se como eletrólito uma mistura (1:1) de  $\text{KNO}_3$  ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) e tampão acético-acetato, em diferentes valores de pH (5,0; 5,2; 5,5; 5,8), na presença de  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$  de Cr(VI) e  $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$  de DTPA, e os voltamogramas obtidos neste estudo são apresentados na Figura 23. Observa-se uma variação bastante significativa, tanto no potencial quanto na corrente de pico quando o pH do eletrólito é variado. A dependência do pH é explicada por processos cinéticos da formação de complexos ativos. No caso de Cr(VI), o processo de redução de Cr(VI) para Cr(III) ocorre na superfície do eletrodo no instante da aplicação de um potencial adequado ( $< -0,05 \text{ V}$ ). No entanto o valor de condição “ótima” de pH está limitado à formação de espécies protonadas de DTPA [65].





**Figura 23 – Voltamogramas de redissolução de Cr em diferentes pHs, obtidos em solução de  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$  de Cr(VI) e uma mistura (1:1) de  $\text{KNO}_3$  ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) e tampão acético-acetato na presença de  $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$  de DTPA em  $t_d = 60 \text{ s}$  e  $E_d = -1,00 \text{ V}$ .**

Na Tabela XIII apresenta-se os dados obtidos a partir da Figura 23 e observa-se que o maior valor de corrente é obtida no pH = 5,5, o que está de acordo com o obtido na literatura [69].

**Tabela XIII - Valores de corrente de picos ( $I_p$ ) em função do pH obtidos dos voltamogramas da Figura 23.**

pH	$I$ ( $\mu\text{A}$ )
5,0	$5,428 \pm 0,030$
5,2	$5,804 \pm 0,025$
5,5	$18,172 \pm 0,001$
5,8	$8,952 \pm 0,195$

O pH ótimo de 5,5 foi usado para as demais análises de DPCSV e em uma nova solução ( $\text{KNO}_3$  + acético/acetato +  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$  de Cr(VI) +  $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$  de DTPA) estudou-se a variação da corrente em função do potencial de pré-concentração, Figura 24.

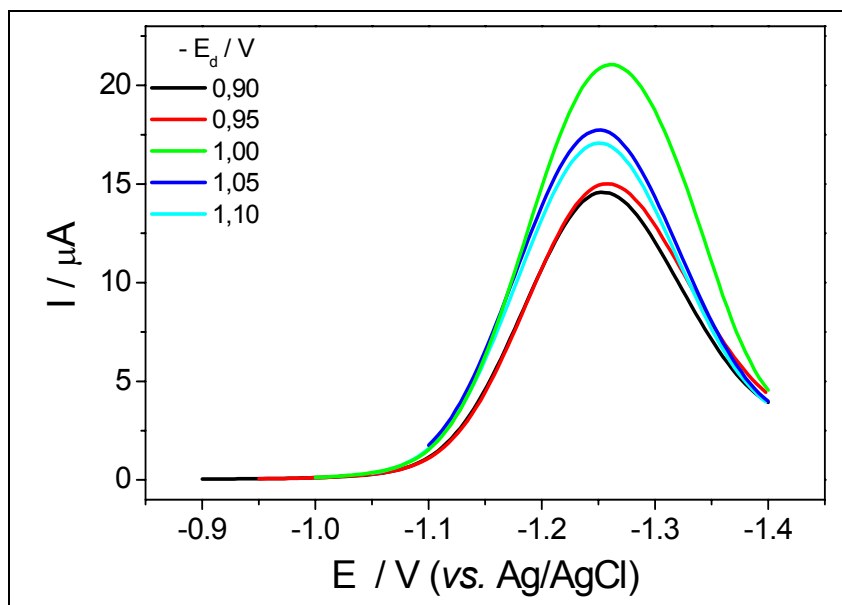


Figura 24 – Voltamogramas de redissolução de Cr em função do potencial de pré-concentração ( $E_d$ ), obtidos em solução  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$  de Cr(VI) e uma mistura (1:1) de  $\text{KNO}_3$  ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) e tampão acético-acetato na presença de  $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$  de DTPA em  $t_d = 60 \text{ s}$  e  $E_d = -1,00 \text{ V}$ .

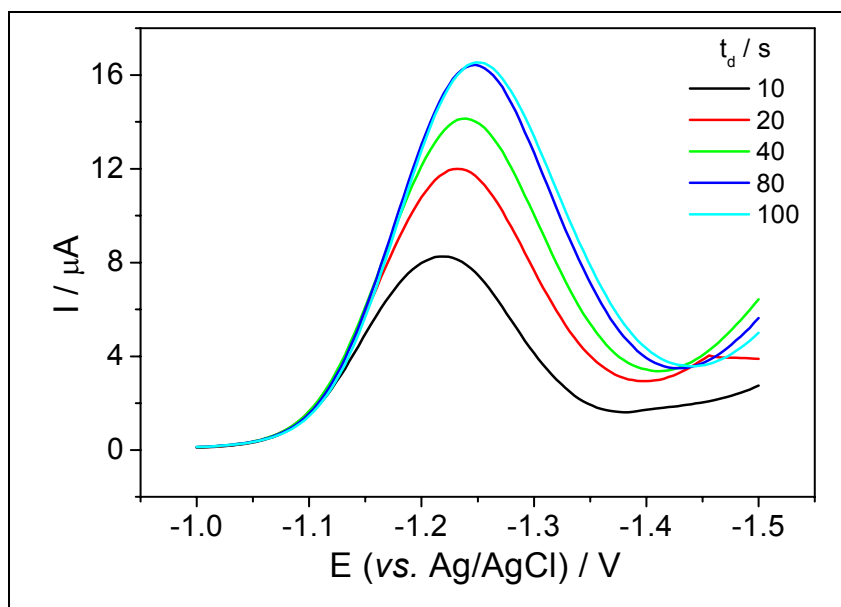
Para este caso apenas a  $I_p$  máxima obtida mostra dependência com potencial de pré-concentração para adsorção do complexo Cr(III)-DTPA e um maior valor de  $I_p$  ocorreu em  $-1,00 \text{ V}$ , como pode ser observado na Tabela XIV. Este valor de potencial é semelhante ao observado na literatura [65].

Tabela XIV - Valores de corrente de picos ( $I_p$ ) em função do potencial de pré-concentração ( $E_d$ ) obtidos dos voltamogramas da Figura 24.

$-E_d \text{ (V)}$	$I \text{ (}\mu\text{A)}$
0,90	$12,11 \pm 0,09$
0,95	$12,61 \pm 0,35$
1,00	$18,17 \pm 0,00$
1,05	$14,72 \pm 0,06$
1,10	$15,09 \pm 0,22$
1,20	0

A corrente associada com o pico de adsorção de Cr(III)-DTPA, em  $-1,252 \text{ V}$ , é dependente do  $t_d$ , como pode ser observado na Figura 25. Na Tabela XV apresenta-se os valores de  $I_p$  máxima obtidos da variação do  $t_d$  entre 10 a 100 s verificando-se um

aumento gradual na  $I_p$  até 80 s e não apresentando praticamente nenhuma alteração em 100 s. Com base neste resultados adotou-se o  $t_d$  de 100 s para as demais determinações devido a uma alta sensibilidade.



**Figura 25 – Voltamogramas de redissolução de Cr em função do tempo de pré-concentração ( $t_d$ ), obtidos em solução  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$  de Cr(VI) e uma mistura (1:1) de  $\text{KNO}_3$  ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) e tampão acético-acetato na presença de  $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$  de DTPA e  $E_d = -1,00 \text{ V}$**

**Tabela XV – Valores de corrente de picos ( $I_p$ ) em função do tempo de pré-concentração ( $t_d$ ) obtidos dos voltamogramas da Figura 25 nas condições otimizadas.**

$t_d$ (s)	$I$ ( $\mu\text{A}$ )
10	$7,829 \pm 0,080$
20	$9,595 \pm 0,085$
40	$12,10 \pm 0,14$
80	$14,72 \pm 0,24$
100	$14,58 \pm 0,00$

Quando a solução contém íons cromo em ambos os estados de oxidação III e VI, a literatura [64,65,69] relata que devido a um efeito cinético a  $I_p$  diminui com o tempo. Esta mudança deve-se a formação de um complexo termodinamicamente estável,  $[\text{Cr(III)-DTPA}]$ . No entanto, a presença somente de Cr(VI) não pode ser ignorada nas análises. Torrance e Gatford [64] sugerem que as determinações de

soluções que contenham apenas Cr(VI) sejam realizadas em tempos curtos, sendo a análise completada em menos de 6 minutos após adição de DTPA. Desse modo há a diminuição de possíveis interferências, causadas por impurezas, ocorrendo a redução à Cr(III), a qual é dependente do tempo após adição de DTPA na solução.

Com o intuito de otimizar o parâmetro referente a concentração de DTPA na análise de Cr, foram realizados experimentos nas condições de pH,  $t_d$  e  $E_d$  otimizadas anteriormente variando-se a concentração de DTPA entre 0,0 e 10,0 mmol L<sup>-1</sup>. Nesse caso a  $I_p$  aumenta proporcionalmente a concentração de DTPA até 4,0 mmol L<sup>-1</sup>, após esta concentração observa-se que há uma diminuição da corrente de pico, Figura 26. Desta maneira, a concentração de 4,0 mmol L<sup>-1</sup> de DTPA foi utilizada para as futuras análises de Cr(VI).

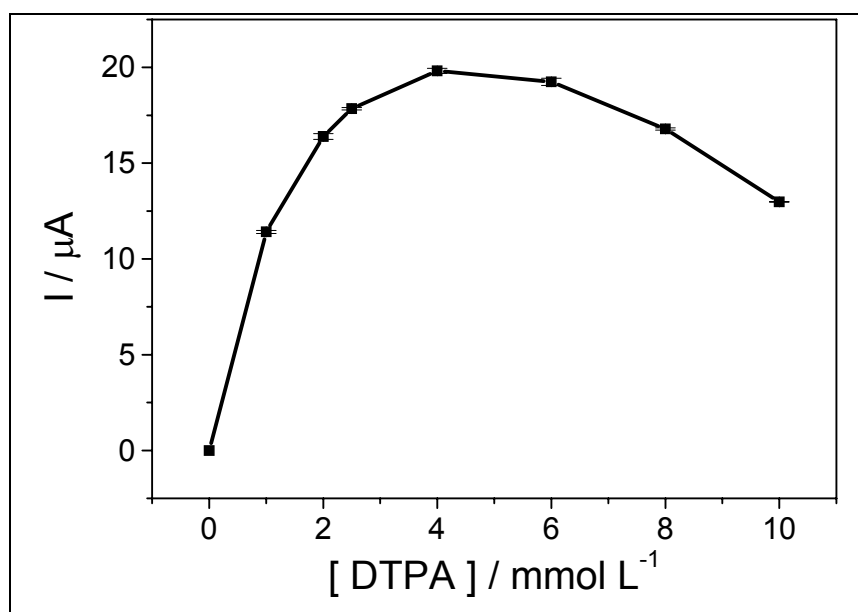


Figura 26 – Dependência da corrente de pico em função da concentração de DTPA na presença de 5,0 mg L<sup>-1</sup> de Cr(VI) nos parâmetros otimizados.

As condições analíticas, otimizadas, para a determinação de Cr(VI) são apresentadas na Tabela XVI.

Tabela XVI - Resumo das condições analíticas para a determinação de Cr(VI).

$E_d$ (V)	$E_f$ (V)	$t_d$ (s)	[DTPA] (mmol L <sup>-1</sup> )	Eletrólito de Suporte	$E_p$ (V)
				NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (0,5 mol L <sup>-1</sup> ) + acético-acetato (pH 5,5)	
-1,00	-1,50	100	4,00		-1,250 ± 0,002

#### 4.5.3 Arsênio

Na revisão da literatura sobre a análise de As, apresentada no Capítulo 2, foi verificado que métodos polarográficos podem ser usados para a especiação de As em soluções aquosas e a determinação de ambas as espécies, As<sup>5+</sup> e As<sup>3+</sup> é possível. Como a espécie As<sup>5+</sup> é eletroquimicamente inativa, inicialmente analisa-se As<sup>3+</sup> e então se adiciona um agente redutor (hidrazina, iodeto de potássio e ácido ascórbico, tiosulfato de sódio) para a redução de As<sup>5+</sup> a As<sup>3+</sup> e finalmente a especiação é determinada pela diferença.

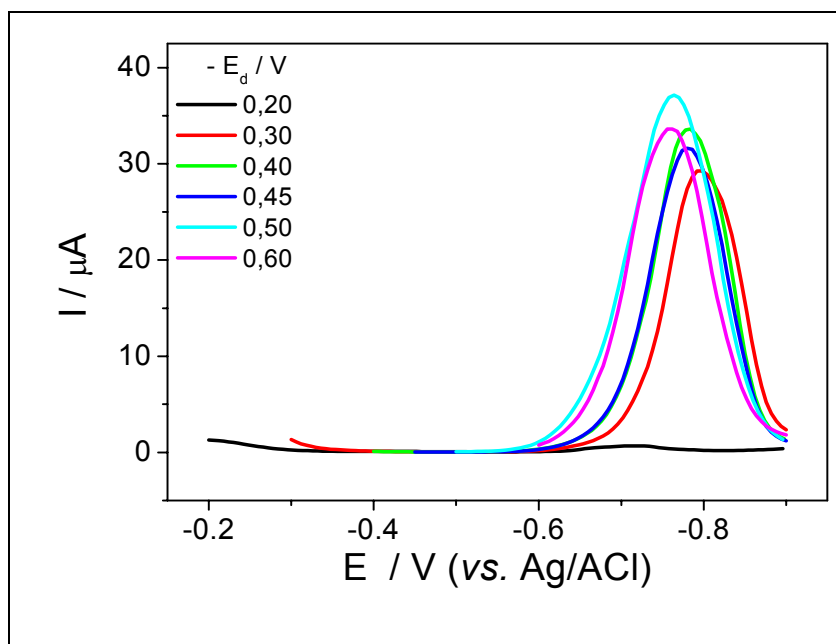
Como apresentado no Capítulo 2, a aplicação de DPCSV para a determinação de As(III) requer o uso de HCl 0,5-1,0 mol L<sup>-1</sup> na presença de Cu(II), devido ao processo de deposição do composto intermetálico Cu<sub>x</sub>As<sub>y</sub> formado na superfície do eletrodo [54, 89-91,95,100].

Com base nos artigos consultados, neste trabalho as condições para a otimização para a determinação de As(III) e As(V) foram em 1,0 mol L<sup>-1</sup> HCl na presença de 45,0 mg L<sup>-1</sup> de Cu(II) e como agente redutor o tiosulfato de sódio. Usando estas condições estudaram-se as variáveis:  $E_d$ ,  $t_d$ , concentração de tiosulfato ([S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>]) e tempo de redução ( $t_{red}$ ).

Um fato importante é a dependência da determinação de As com a concentração ótima de Cu(II) presente na solução. Essa concentração, otimizada nos trabalhos, apresentou valores em torno de 40-50 mg L<sup>-1</sup> [54,87,95]. Em nossos estudos esta preocupação não foi ressaltada, devido à presença de Cu em nossas amostras. Desta maneira, na quantificação de As em madeiras tratadas com CCA, adicionou-se

10,0 mg L<sup>-1</sup> de Cu(II), observando uma boa definição dos picos, como poderá ser retratado posteriormente.

O primeiro parâmetro a ser otimizado é o potencial de pré-concentração, realizando um estudo da dependência  $I_p$  com a variação do  $E_d$ , na presença de 5,0 mg L<sup>-1</sup> de As(III) nas condições anteriormente citadas, Figura 27. Observa-se que há um pico característico da redução de As(0) → As(-III), conforme reação proposta [95], cuja corrente máxima aumenta quando  $E_d$  torna-se mais negativo, e um valor máximo é observado quando  $E_d = -0,50$  V, Tabela XVII. Este o valor de potencial foi escolhido para a pré-concentração. O potencial de pico é de  $-0,755 \pm 0,002$  V para potencial de pré-concentração de  $-0,50$  V.

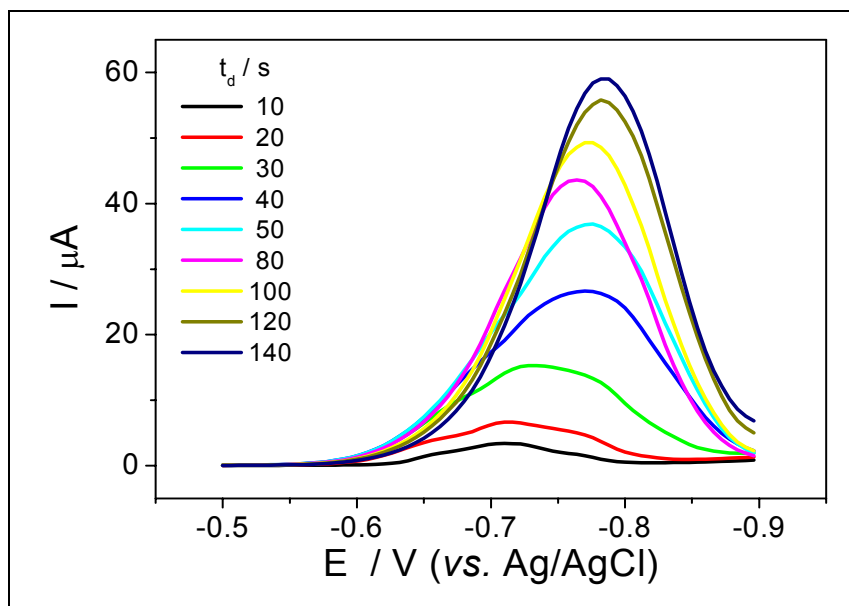


**Figura 27 – Voltamogramas de redissolução de As em função do potencial de pré-concentração ( $E_d$ ), obtidos em solução de 5,0 mg L<sup>-1</sup> de As(III) em HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>, na presença de 45,0 mg L<sup>-1</sup> de Cu(II) e  $t_d = 60$  s.**

**Tabela XVII - Valores de corrente de pico ( $I_p$ ) em função do potencial de pré-concentração ( $E_d$ ) obtidos dos voltamogramas da Figura 27**

$-E_d$ (V)	$I$ ( $\mu A$ )
0,20	$0,545 \pm 0,005$
0,30	$28,36 \pm 0,68$
0,40	$32,93 \pm 0,35$
0,45	$30,89 \pm 0,06$
0,50	$36,07 \pm 0,06$
0,60	$32,64 \pm 0,32$

Uma vez conhecido o potencial de redução para a determinação de As, realizou-se um estudo similar ao anterior para avaliar a influência do tempo de pré-concentração, os voltamogramas obtidos são apresentados na Figura 28. Observa-se nesta figura que  $I_p$  aumenta continuamente com o aumento do  $t_d$ , Tabela XVIII, e optou-se por utilizar nas análises posteriores o  $t_d = 80$  s, considerando que este valor seria suficiente para garantir uma boa sensibilidade em um tempo relativamente curto, o que leva a diminuição do tempo de número de análises.



**Figura 28 – Voltamogramas de redissolução de As em função do tempo de pré-concentração ( $t_d$ ), obtidos em solução de  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$  de As(III) em HCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de  $45,0 \text{ mg L}^{-1}$  de Cu(II) e  $E_d = -0,50 \text{ V}$ .**

**Tabela XVIII – Valores de corrente de pico ( $I_p$ ) em função do pré-concentração ( $t_d$ ) para a determinação de As(III) obtidos nos voltamogramas da Figura 28 nas condições otimizadas.**

$t_d$ (s)	$I$ ( $\mu A$ )
10	$3,201 \pm 0,072$
20	$6,288 \pm 0,202$
30	$14,19 \pm 0,01$
40	$25,13 \pm 0,08$
50	$35,69 \pm 0,22$
80	$42,49 \pm 0,08$
100	$46,73 \pm 0,17$
120	$52,65 \pm 0,21$
140	$54,86 \pm 0,35$

Conforme relatado anteriormente, a determinação de As total requer uma etapa preliminar, a redução de As(V) para As(III), uma vez que o primeiro é inerte eletroquimicamente [79,91]. Porém, em muitos casos a etapa de redução não é uma tarefa simples, oferecendo alguns inconvenientes de acordo com o agente redutor utilizado, como no caso da necessidade de aquecimento, quando, por exemplo, utiliza-se  $SO_2$  [101] e  $Na_2SO_3$  [102]. Kowalska e colaboradores [88] mostraram que no caso do uso de KI e ácido ascórbico um tempo de 10 minutos é suficiente para completar a redução.

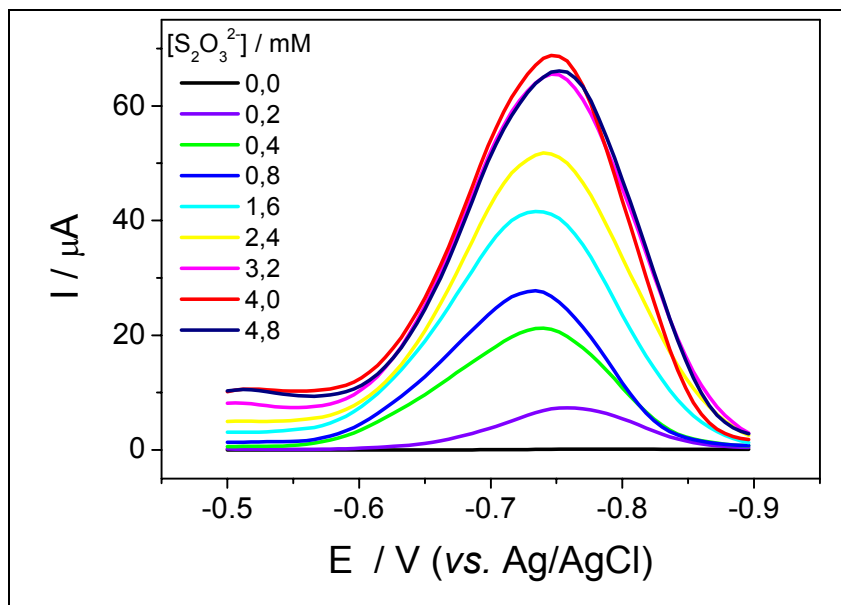
Zima e van den Berg [103] comentam que a utilização de hidrazina ou cloreto de amônio não apresentaram bons resultados. Melhores resultados foram obtidos quando sua matriz de trabalho, água do mar, foi aquecida entre 80-90 °C na presença de  $SO_2$ . O  $SO_2$  residual causava uma sobreposição com pico de redução do As(III), sendo eliminado por passagem de  $N_2$ .

Desta maneira, observa-se que quando se utiliza esse agente redutor há um aumento do tempo de análise, uma vez que se deve esperar cerca de 10 minutos para reduzir As(V) a As (III) ou deve-se aquecer a matriz. Por outro lado, o  $S_2O_3^{2-}$  é um agente redutor conveniente devido a sua rápida atuação.

Várias concentrações de  $S_2O_3^{2-}$  foram testadas na presença de 5,0 mg L<sup>-1</sup> de



As(V), 45,0 mg L<sup>-1</sup> de Cu(II) em HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> e os voltamogramas obtidos são apresentados na Figura 29.



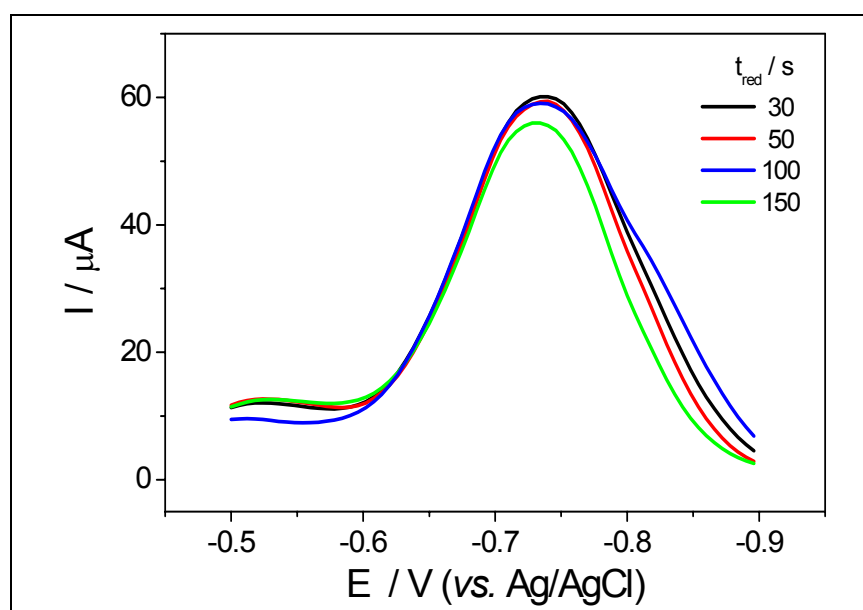
**Figura 29 – Voltamogramas de redissolução de As em função da concentração de tiosulfato  $[S_2O_3^{2-}]$ , obtidos em solução de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> na presença de 5,0 mg L<sup>-1</sup> de As(V), 45,0 mg L<sup>-1</sup> de Cu(II) em  $E_d$  -0,50 V e  $t_d$  80 s.**

A corrente de pico ( $I_p$ ) aumenta para as concentrações de  $S_2O_3^{2-}$  até 4,0 mmol L<sup>-1</sup> e observa-se uma diminuição acima dessa concentração, Tabela XIX. Desse modo, a concentração de 4,0 mmol L<sup>-1</sup> foi usada para as demais análises.

Um outro parâmetro que deve ser avaliado para As(V) é o tempo necessário para que o agente redutor possa atuar e reduzir todo o As(V) para As(III). Para este estudo foram realizadas medidas de DPCSV após diferentes tempos de adição de 4,0 mmol L<sup>-1</sup> de  $S_2O_3^{2-}$ . Na Figura 30 observa-se o comportamento da corrente com o tempo de espera para o início das análises e observa-se que não há uma influência deste parâmetro, optando-se por um tempo de redução de 100 s, nas futuras análises.

**Tabela XIX – Valores de corrente de pico ( $I_p$ ) em função da concentração de tiosulfato  $[S_2O_3^{2-}]$ , obtidos dos voltamogramas da Figura 29 nas condições otimizadas.**

$[S_2O_3^{2-}]$ (mmol L <sup>-1</sup> )	$I$ ( $\mu$ A)
0,0	$0,114 \pm 0,021$
0,2	$7,042 \pm 0,015$
0,4	$20,50 \pm 0,03$
0,8	$26,62 \pm 0,01$
1,6	$39,58 \pm 0,04$
2,4	$48,30 \pm 0,03$
3,2	$60,59 \pm 0,02$
4,0	$63,82 \pm 0,01$
4,8	$60,12 \pm 0,04$



**Figura 30 – Voltamogramas de redissolução de As em função do tempo de redução ( $t_{red}$ ) obtidos em solução de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> na presença de 5,0 mg L<sup>-1</sup> de As(V), 45,0 mg L<sup>-1</sup> de Cu(II), 4,0 mmol L<sup>-1</sup> de  $[S_2O_3^{2-}]$  em  $E_d$  -0,50 V e  $t_d$  80 s .**

Os parâmetros otimizados para uma posterior determinação de As total são dados na Tabela XX.

Tabela XX – Resumo das condições analíticas para a determinação de As total.

$E_d$ (V)	$E_f$ (V)	$t_d$ (s)	$[S_2O_3^{2-}]$ (mmol L <sup>-1</sup> )	Eletrólito	$E_p$ (V)
-0,50	-0,95	80	4,00	HCl – 1 mol L <sup>-1</sup>	- 0,730 ± 0,004

#### 4.6 Validação dos Métodos Voltamétricos

A utilização de um método analítico exige confiabilidade, ou seja, que o resultado apresentado pelo menos seja exato, o que cientificamente significa que o valor obtido para a concentração do analito deve ser verdadeiro dentro de um erro experimental. Para isso, quando o método é utilizado em uma dada matriz, há necessidade de se ter certeza a respeito do resultado da análise. Isto é feito verificando-se a validade do método. O procedimento para essa verificação é chamado de validação [39]. Uma maneira comum para realizar a validação é o método de recuperação.

##### 4.6.1 Método de Recuperação

A recuperação do analito pode ser estimada pela análise de amostras com quantidades conhecidas do mesmo. As amostras podem ser adicionadas com o analito em uma faixa de concentração próxima à faixa de uso do método [104].

Nesta etapa a amostra estudada é uma alíquota de uma solução padrão, que é analisada utilizando-se os parâmetros otimizados, para uma posterior quantificação. Sabendo-se a concentração inicial, que é considerada desconhecida, e determinando-a posteriormente pela técnica eletroquímica é possível analisar o erro associada a análise empregada. Desta maneira a incerteza dos resultados pode ser calculada e analisada a partir da Equação IV, onde  $F_{rec}$  é o fator de recuperação,  $C_1$  a concentração determinada na amostra adicionada,  $C_2$  a concentração determinada na amostra não adicionada, que no nosso caso é igual a concentração do analito no controle, causada

por impurezas, e  $C_3$  concentração adicionada, e o resultado é expresso em termos de porcentagem de recuperação do padrão adicionado.

**Equação IV :**

$$F_{rec}(\%) = \left( \frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100$$

#### 4.6.2 Teste de Recuperação

A seguir serão discutidos os testes de recuperação para Cu, Cr e As, os quais foram realizados enriquecendo-se as soluções de concentração conhecidas destes íons e utilizando os parâmetros otimizados e os eletrólitos adequados. De posse destes resultados verificou-se qual a confiabilidade das análises quando se utilizou uma técnica eletroquímica, para uma posterior determinação dos metais em postes de madeiras preservados com CCA.

##### 4.6.2.1 Cobre

Para a realização do teste de recuperação de Cu adicionou-se 50  $\mu\text{L}$  de solução padrão de Cu(II), 10,0  $\text{mg L}^{-1}$ , em 10 mL de HCl – 1,0  $\text{mol L}^{-1}$ , na presença de 50,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  de As(V) e Cr(VI), desta maneira os parâmetros da Equação IV terão os seguintes valores:  $C_2 = 0$  e  $C_3 = 49,50 \mu\text{g L}^{-1}$  (concentração de Cu(II) na solução de trabalho). Para a posterior construção de uma curva analítica adicionou-se 50, 50 e 100  $\mu\text{L}$  de solução padrão de Cu(II), 10,0  $\text{mg L}^{-1}$ , e as concentrações finais de íons Cu(II) na célula polarográfica foram de : 49,61, 98,63 e 196,19  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Após a adição de cada nova alíquota da solução padrão, foi realizada uma análise polarográfica e mediu-se a corrente referente à soma da concentração do analito mais a concentração adicional da solução padrão do analito adicionada, os voltamogramas obtidos neste estudo são apresentados na Figura 31 (as concentrações mostradas foram arredondadas na legenda para efeito de simplificação).

Com os valores obtidos de correntes para a amostra enriquecida e para os padrões, construiu-se uma curva  $I_p$  vs. concentração de Cu(II) como mostrado na Figura 32. Observa-se que a reta é extrapolada até cortar o eixo da concentração (eixo x) no lado negativo da coordenada. O módulo é o valor da concentração do analito da amostra recuperada na solução da célula polarográfica ( $C_1$ ), valor este obtido pela divisão do coeficiente linear pelo coeficiente angular, A e B, respectivamente, os quais foram determinados a partir dos parâmetros da equação da reta obtidos por regressão linear.

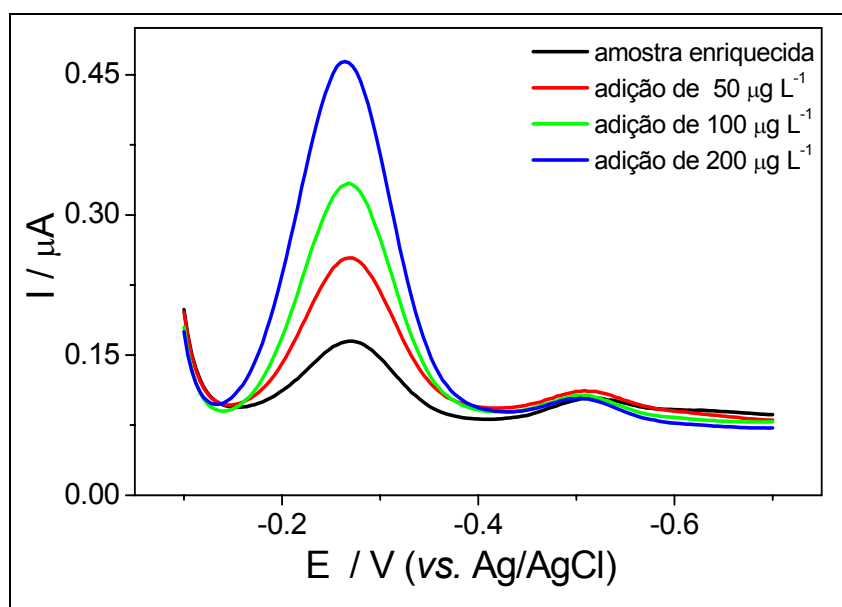


Figura 31 – Voltamogramas de redissolução de Cu em meio de HCl –  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  – enriquecido com  $50,0 \mu \text{ L}^{-1}$  e adições de  $50,0$ ,  $100,0$  e  $200,0 \mu \text{ L}^{-1}$  do padrão nas condições experimentais dos parâmetros otimizados para a análise de Cu(II).

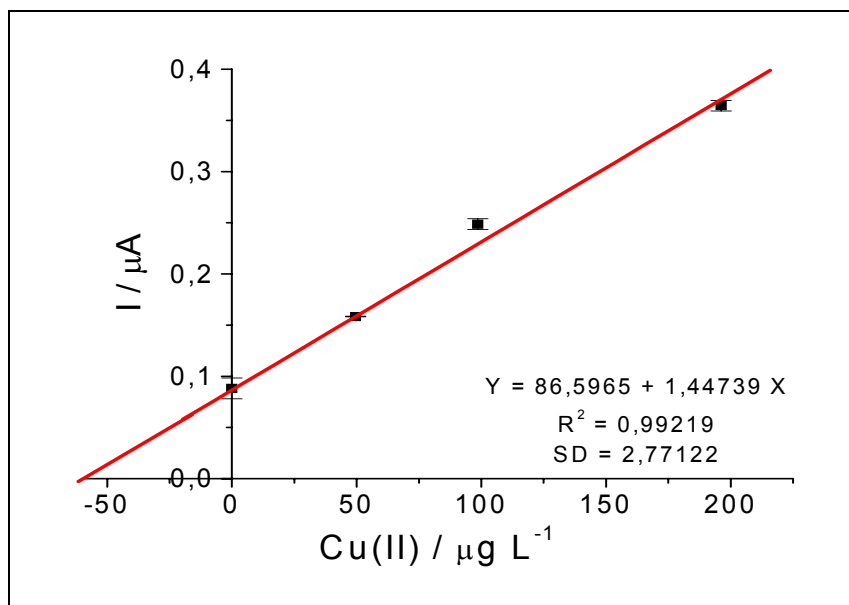


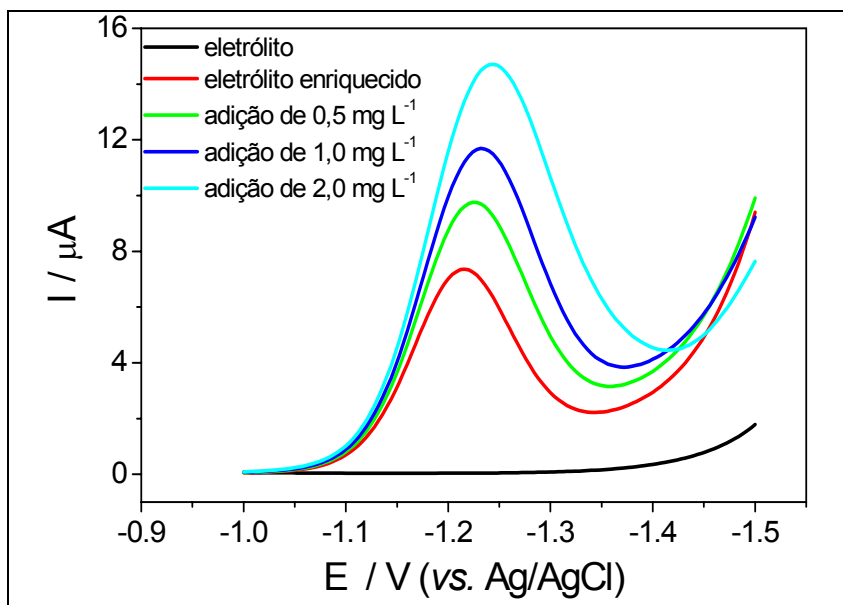
Figura 32 – Curva de adição de padrão de Cu(II) para a determinação do fator de recuperação. Valores de  $I_p$  obtidos dos voltamogramas da Figura 31.

Uma vez determinada a concentração recuperada ( $C_1$ ),  $59,83 \mu g L^{-1}$ , é possível calcular o fator de recuperação conforme a Equação IV, o qual foi de 120,86 %.

Calculou-se também o  $F_{rec}$  para o Cu na ausência de As e Cr sendo que a porcentagem (média) foi igual a 100,8 %. Desta maneira, observou-se que há possíveis interferências causadas pela presença dos outros metais no presente estudo.

#### 4.6.2.2 Cromo

O mesmo procedimento adotado para a recuperação de Cu foi aplicado para análise de recuperação de Cr(VI). Neste estudo adicionou-se  $50 \mu L$  de solução padrão de Cr(VI),  $100,0 mg L^{-1}$ , em  $10 mL$  da mistura  $KNO_3$  e acético-acetato, na presença de  $50,0 \mu g L^{-1}$  de Cu(II) e As(V) e DTPA ( $C_2 = 0$  e  $C_3 = 0,4921 mg L^{-1}$ ). Após a leitura da corrente adicionou-se 50, 50 e  $100 \mu L$  da solução padrão de Cr(VI),  $100,0 mg L^{-1}$ , sendo realizadas novas varreduras, Figura 33.

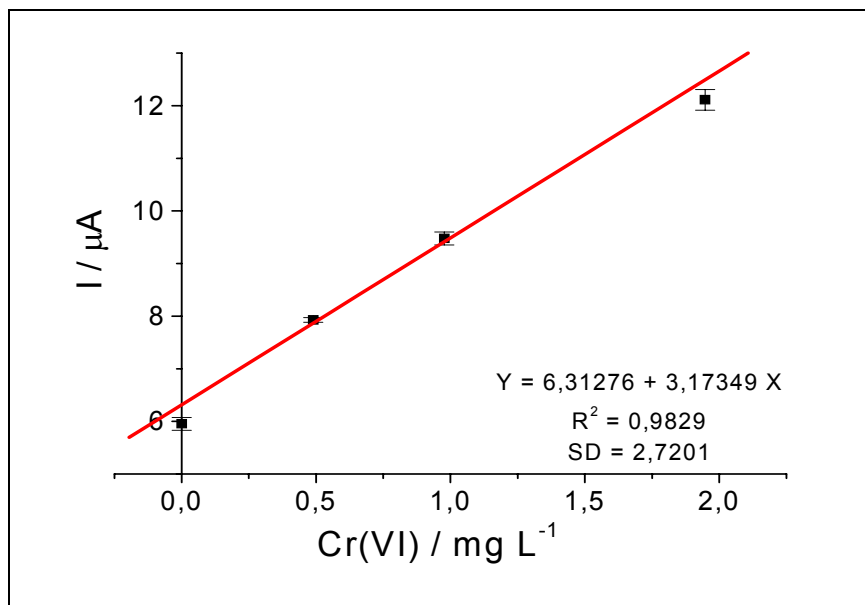


**Figura 33 - Voltamogramas de redissolução de Cr em meio de acético-acetato e  $\text{KNO}_3$  enriquecido com  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  e adições de solução padrão de  $0,5$ ,  $1,0$  e  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  nos parâmetros otimizados.**

Analisando a corrente de pico com a variação da concentração de Cr(VI), Figura 34, observa-se uma variação linear e através dos coeficientes (linear e angular) obtidos para a equação da reta é possível calcular o valor de  $C_1$ , o qual foi igual a  $1,99 \text{ mg L}^{-1}$  o que leva a um  $F_{\text{rec}}$  calculado de 404,39 %. Este valor é considerado muito alto e pode invalidar o método sendo necessário analisar o que está afetando os resultados para levar a um fator de recuperação tão elevado.

Em um estudo publicado por Li e Xue [69] foram apresentadas curvas de calibração para a determinação de Cr (VI) e Cr total (Cr(III) + Cr(VI)), mostrando uma boa linearidade. Entretanto observa-se que as curvas de calibração apresentadas neste trabalho não passavam pela origem, mas apresentavam uma corrente para concentração zero em torno de 70 ou 190 nA. Também se observou neste trabalho que a variação da corrente para as adições eram muito pequenas, em torno de 10 nA, para uma alteração de  $2,0$  a  $4,0 \text{ nmol L}^{-1}$ . Os autores não se referem qual a metodologia adotada para que a corrente residual seja desconsiderada nas análises ou se as mesmas foram subtraídas, ou ainda se um outro tipo de pré-tratamento foi efetuado para a recuperação e quantificação do metal em estudo. Este mesmo comportamento foi

observado no presente estudo e um valor de corrente inicial também foi observado em todos os experimentos.



**Figura 34 – Curva de adição de padrão de Cr(VI) para a determinação do fator de recuperação. Valores de  $I_p$  obtidos dos voltamogramas da Figura 33**

Torrance e Gatford [64] apresentam um estudo da variação da corrente vs. a concentração de Cr(VI), sendo que o branco, eletrólito com DTPA, apresenta um pequeno pico na região de redução de Cr(III)-H<sub>2</sub>DTPA para Cr(II)-H<sub>2</sub>DTPA. Desta maneira realizou-se então uma nova análise para avaliar se a corrente inicial observada poderia ser atribuída a algum processo de redução do eletrólito ou DTPA e qual a magnitude desta corrente.

Para este fim foi preparada uma nova solução da mistura KNO<sub>3</sub> e acético-acetato (convencionalmente chamado de branco) e adicionou-se DTPA com uma concentração final de 4,0 mmol L<sup>-1</sup>, Figura 35. Observa-se nesta figura que há um pico de redução em -1,3 V quando se adiciona DTPA ao eletrólito e, portanto há uma corrente residual na mesma região de análise de Cr(VI), entretanto, esta corrente apresentou um valor muito pequeno quando comparado com as correntes associadas à redução do Cr nas concentrações especificadas na Figura 33. Traçando-se uma linha base, obteve-se um valor médio de  $I_p$  igual a 49,58 nA. Subtraiu-se este valor das  $I_p$



correspondentes às reduções de Cr, Figura 34, e um novo gráfico  $I_p$  vs. variação da concentração de Cr é apresentado, Figura 36.

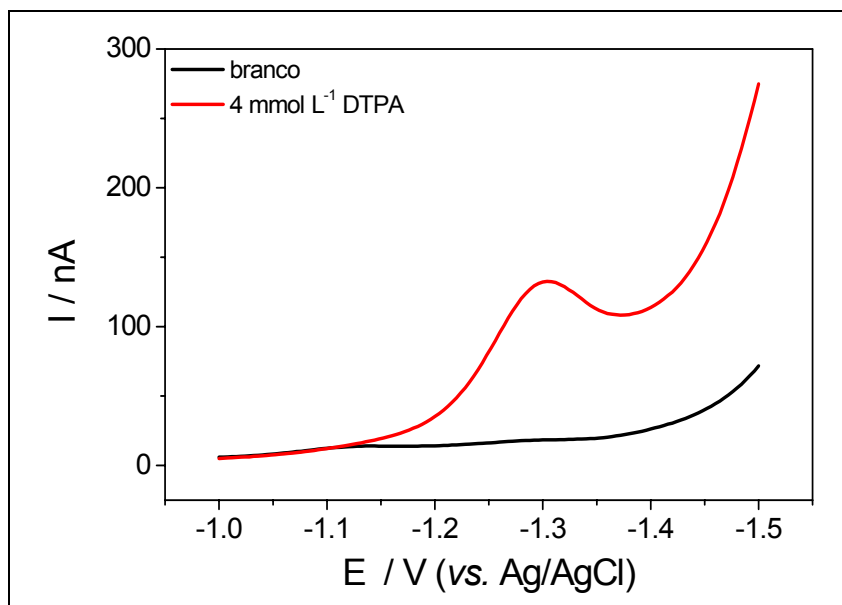


Figura 35 – Voltamogramas para branco ( $\text{KNO}_3$  + acético-acetato) e para adição de 4,0 mmol L<sup>-1</sup> de DTPA.

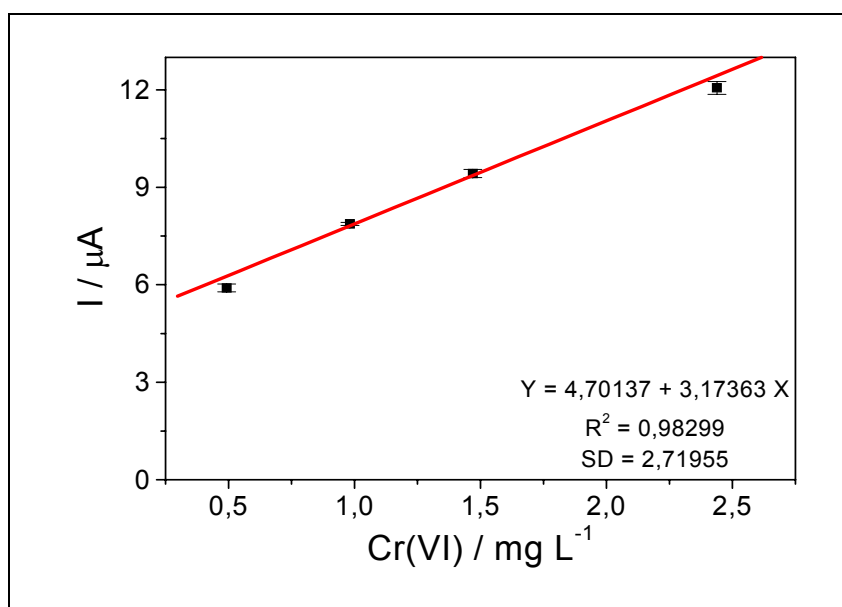
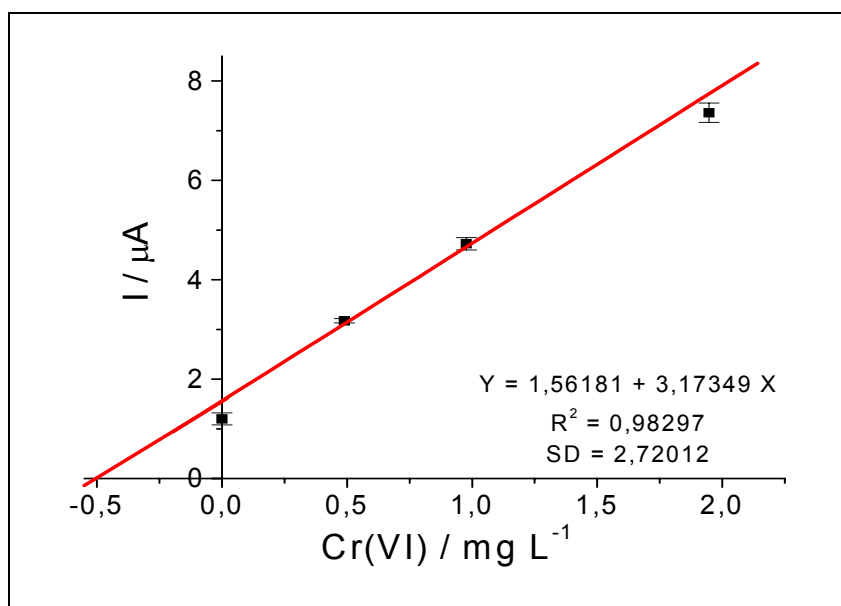


Figura 36 - Curva de adição de padrão de Cr(VI). Valores de  $I_p$  obtidos dos voltamogramas da Figura 33 subtraídos a corrente residual determinada na Figura 35.

Observa-se que, apesar do tratamento efetuado, o coeficiente linear da reta da Figura 36 não é zero, ou seja, a reta não passa pela origem que seria o comportamento esperado em uma curva analítica. Deste modo adotou-se como critério subtrair esta corrente inicial (valor do coeficiente linear da reta – A) das demais correntes da Figura 34 para calcular o  $F_{\text{rec}}$ .

Um novo gráfico foi construído, Figura 37, retornando os valores das concentrações  $C_2 = 0$  e  $C_3 = 0,4921 \text{ mg L}^{-1}$ . Os coeficientes linear (A) e angular (B) obtidos foram 1,56181 e 3,17349, respectivamente, podendo calcular  $C_1 (A / B) = 0,4921 \text{ mg L}^{-1}$  e o  $F_{\text{rec}} = 100 \%$ . Não se sabe a qual processo ou fenômeno esta corrente residual poderia ser atribuída, mas apenas que este método permitiu obter-se um  $F_{\text{rec}}$  muito mais aceitável. Considerou-se, portanto que esta metodologia poderia ser empregada para a análise de Cr e a sua validade será melhor discutida na apresentação dos resultados da determinação de Cr nas amostras de madeira.



**Figura 37 - Curva de adição de padrão de Cr(VI) para a determinação do fator de recuperação. Valores de  $I_p$  obtidos dos voltamogramas da Figura 33 após subtração da corrente residual.**

#### 4.6.2.3 Arsênio

Para estudar a eficiência da determinação de As foram também realizadas

testes de recuperação para este metal. Neste estudo adicionou-se a célula polarográfica 50  $\mu\text{L}$  de As(V), 10,0  $\text{mg L}^{-1}$ , em 10 mL de HCl, 1,0  $\text{mol L}^{-1}$ , na presença de 50,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Cr(VI), 20,0  $\text{mg L}^{-1}$  de Cu(II) e 4,0  $\text{mmol L}^{-1}$  de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Assim os valores de  $C_2$  e  $C_3$  foram, respectivamente, 0 e 48,54  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Os voltamogramas obtidos para esta solução e para as demais adições de padrões de 48,31, 96,39 e 192,08  $\mu\text{g L}^{-1}$ , são mostrados na Figura 38.

Uma curva analítica, obtida utilizando os polarogramas de redissolução da Figura 38, é apresentada na Figura 39. Nesta figura o valor de  $C_1$  foi calculado como 41,57  $\mu\text{g L}^{-1}$  enquanto que o  $F_{\text{rec}}$  foi igual a 85,64 %.

Os resultados obtidos comprovam que o método voltamétrico pode ser utilizado para a determinação de Cu, Cr e As, dentro de um erro considerado razoável para as análises realizadas. Desta maneira adotou-se esta metodologia para a determinação dos metais em madeira preservada, conforme será mostrado a seguir.

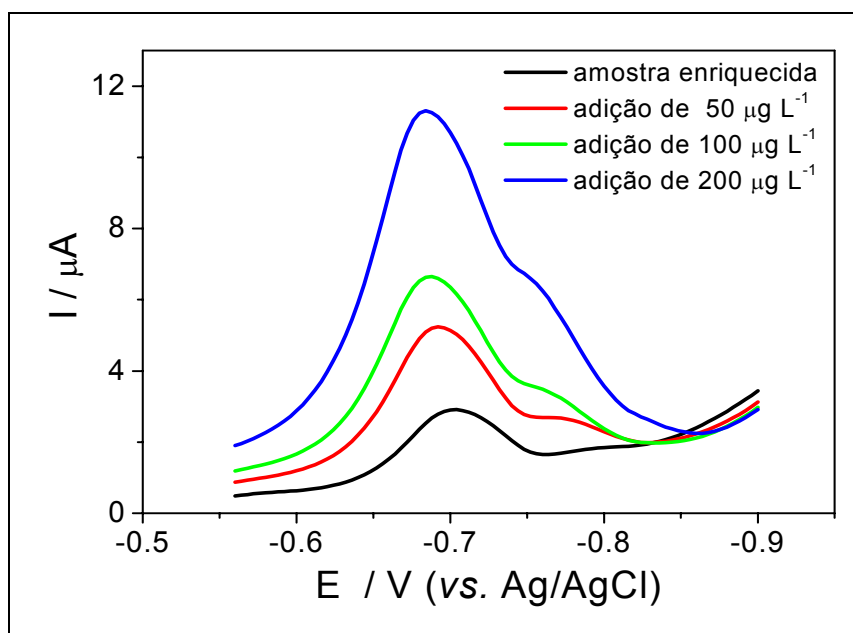


Figura 38 – Voltamogramas de redissolução de As em meio HCl, 1,0  $\text{mol L}^{-1}$ , enriquecido com 50,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  e adições de solução padrão de 50,0, 100,0 e 200,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  nos parâmetros otimizados.

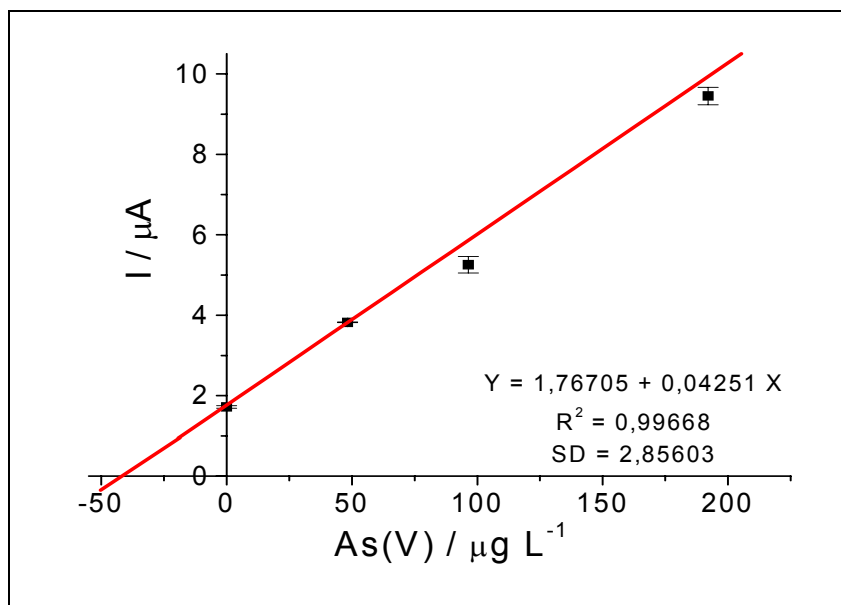


Figura 39 – Curva de adição de padrão de As(V) para a determinação do fator de recuperação. Valores de  $I_p$  obtidos dos voltamogramas da Figura 38.

#### 4.7 Determinação Eletroquímica de Cu, Cr e As em Madeira de Eucalipto Preservada.

Baseando-se nos estudos de otimização realizados efetuou-se a determinação de Cu, Cr e As em amostras de madeira de eucalipto preservado com preservativos hidrossolúveis. A metodologia adotada para realização destes experimentos foi descrita na Parte Experimental.

As correntes de pico obtidas nos polarogramas foram relacionadas às concentrações de soluções padrão da espécie eletroativa e à concentração dessa espécie na amostra de interesse. O método utilizado foi o *Adição de Padrão*, devido à complexidade da matriz. Desta maneira procurou-se realizar as medidas experimentais nas mesmas condições ou mais próximas possíveis das condições da matriz.

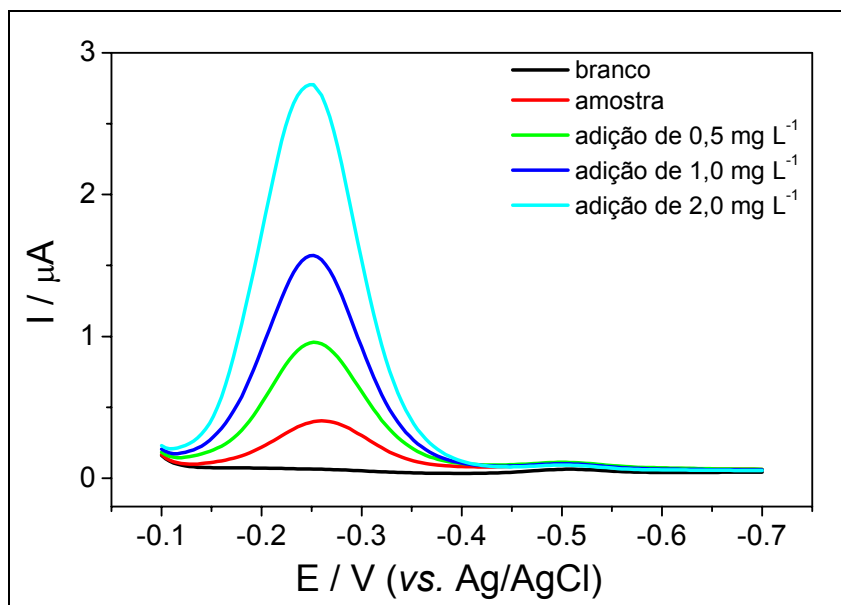
Nesse procedimento, a amostra foi adicionada à célula polarográfica juntamente com o eletrólito de suporte e a corrente referente à espécie de interesse (analito) foi registrada. A seguir, adicionou-se sobre a solução da amostra uma alíquota de alguns microlitros da solução padrão do analito, de tal modo que a variação do volume total seja desprezível. Após a adição do padrão, foi medida a corrente referente à soma da concentração do analito mais a concentração adicional da solução

padrão. Em todos os experimentos foram adicionadas três alíquotas da solução padrão, registrando a corrente após cada adição. Como as medidas com os padrões foram feitas em condições muito próximas das condições da amostra, o efeito da matriz é significativamente minimizado [39].

A seguir serão apresentados os resultados obtidos para a determinação eletroquímica dos metais em duas diferentes amostras de madeira, as quais foram digeridas de um poste novo (C2) e de um poste deteriorado (C3). Para estas duas amostras foram ainda retiradas porções nas regiões de 1, 2 e 3 cm, conforme descrito na Parte Experimental.

#### **4.7.1 Quantificação de Cobre**

Para a determinação de Cu na amostra de madeira, após a leitura da amostra juntamente com o eletrólito apropriado e potencial e tempo de pré-concentração, otimizados, adicionou-se sobre a solução uma alíquota de alguns microlitros da solução padrão do analito, registrando-se as correntes após a cada adição. Os polarogramas obtidos dos experimentos de DPASV, para diferentes concentrações de padrão de Cu adicionadas à célula contendo uma alíquota, 100  $\mu$ L da amostra digerida, C3-1cm, é mostrado na Figura 40.



**Figura 40 – Voltamogramas obtidos das DPASV para a quantificação de Cu(II) na amostra C3-1cm e das adições de padrões.**

Uma vez obtidos os valores de corrente, construiu-se uma curva de corrente vs. concentração, Figura 41. Observa-se que a reta resultante apresentou boa linearidade e realizou-se a extrapolação até cortar o eixo x (concentração) do lado negativo, de valor igual a  $0,2381 \text{ mg L}^{-1}$ . Este valor representa a concentração de Cu(II) na célula ( $C_1$ ),  $\text{mg L}^{-1}$ , e uma vez conhecido o volume original adicionado a ela, calculou-se então a concentração do analito na solução da amostra original, respeitando a Equação V, sendo  $V_1$ , o volume da célula (L),  $C_2$ , a concentração do analito na amostra ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $V_2$  o volume adicionado da amostra na célula (L).

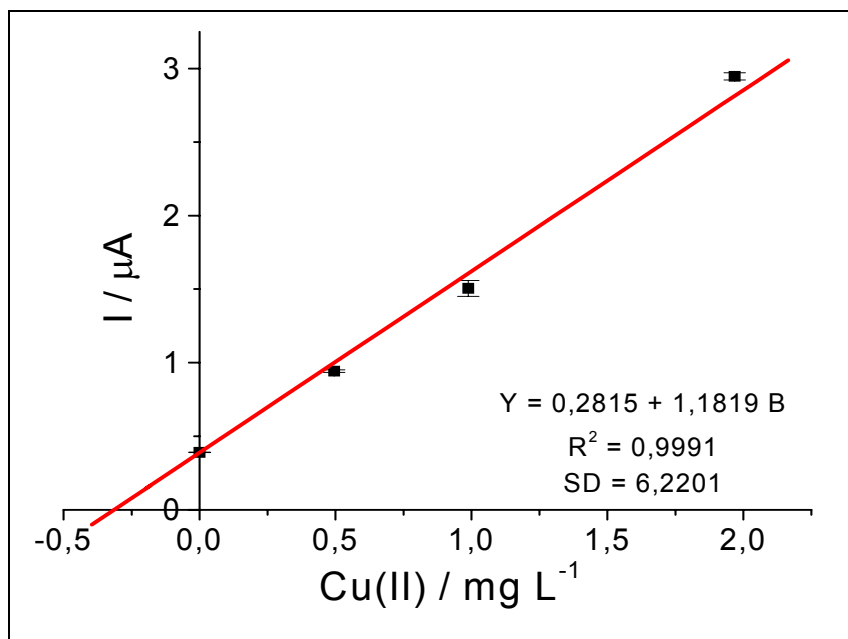


Figura 41 – Curva de adição de padrão para a quantificação de Cu(II) na amostra digerida de C3-1cm. Valores de  $I_p$  obtidos da Figura 40.

#### Equação V

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

Substituindo os valores na equação acima, obtém-se  $C_2$  igual a  $23,81 \text{ mg L}^{-1}$ . O experimento foi realizado novamente para analisar a repetibilidade do sistema, e os valores obtidos são apresentados na Tabela XXI. Nesta Tabela também estão colocados os valores da concentração de Cu(II) recuperados utilizando os dados do  $F_{\text{rec}}$  obtidos anteriormente, que para este metal foi de  $19,70 \text{ mg L}^{-1}$ . Em uma segunda análise dessa amostra a concentração obtida foi  $24,05 \text{ mg L}^{-1}$ , mostrando boa repetibilidade do sistema. Para as demais amostras o mesmo comportamento foi verificado.

**Tabela XXI – Valores das concentrações encontradas e valores recuperados para a quantificação de Cu em amostras de postes de madeira.**

Amostra	Concentrações Determinadas	mg L <sup>-1</sup>		
		Média	Recuperado	AAS
C2 – 1 cm	11,66	11,53 ± 0,13	9,539 ± 0,107	8,80
	11,40			
C2 – 2 cm	2,457	2,570 ± 0,113	2,115 ± 0,085	1,94
	2,683			
C2 – 3 cm	0,8814	0,8742 ± 0,0071	0,7233 ± 0,0059	0,56
	0,8671			
C3 – 1 cm	23,81	23,95 ± 0,10	19,81 ± 0,08	19,00
	24,05			
C3 – 2 cm	38,68	38,53 ± 0,14	31,88 ± 0,12	32,24
	38,39			
C3 – 3 cm	2,43	2,44 ± 0,01	2,02 ± 0,01	2,30
	2,46			

Inicialmente podemos concluir dos resultados acima que há uma boa repetibilidade dos resultados o que indica que a metodologia empregada apresenta coerência entre as diversas medidas.

Os resultados obtidos para a determinação de Cu, utilizando a AAS e a técnica eletroquímica, são bastante próximos para algumas amostras, mas apresentam um maior desvio para outras. O maior desvio é observado para amostras com menores concentrações, indicando que o método proposto deveria ser melhorado em termos de limite de detecção. Pode-se considerar que de um modo geral houve uma boa aproximação entre os resultados obtidos pelas duas técnicas o que valida o método proposto.

Outro ponto a ser discutido com base na Tabela acima é a variação do conteúdo de Cu nas amostras nova e deteriorada e sua variação com a profundidade. Observa-se que para a amostra de poste novo o conteúdo de Cu diminui



significativamente a medida que a amostra é retirada de uma maior profundidade e, portanto, que a penetração deste metal foi muito pequena para o tratamento efetuado. Para a amostra deteriorada já se tem um conteúdo de Cu muito maior a 2 cm do que a 1 cm, indicando que com o tempo o Cu penetra mais na madeira .

Nada pode ser discutido a respeito de um maior conteúdo de Cu na amostra de madeira deteriorada em relação a nova, porque não se tem os dados do conteúdo de cada metal destas amostras que foi impregnado no tratamento com o preservativo, portanto não se sabe se o conteúdo inicial de metais nas duas amostras eram os mesmos. Deve-se ressaltar ainda que para a digestão das amostras foi tomada uma mesma massa de madeira moída, seja da amostra boa ou da amostra deteriorada, mas para a mesma massa pode-se ter um volume de madeira bem maior na amostra deteriorada devido a variação de densidade, pois no processo de deterioração se perde matéria orgânica. Para se ter uma análise do grau de retenção ou lixiviação dos metais é necessário conhecer o conteúdo exato de metal impregnado no processo de tratamento da madeira, bem como corrigir os seus valores em relação a amostra nova e deteriorada. Entretanto, este não é o objetivo do presente trabalho, em que procurou-se a determinação Cu, Cr e As por técnicas eletroquímicas.

#### **4.7.2 Quantificação de Cromo**

Os polarogramas obtidos para a determinação de Cr na amostra C3 – 1cm, diluída 1000 vezes no eletrólito, são apresentados na Figura 42. Observa-se que após a varredura da amostra houve uma diminuição da corrente de pico quando adicionou-se  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  de Cr(VI), como melhor visualizado na Figura 43, comportamento não esperado.

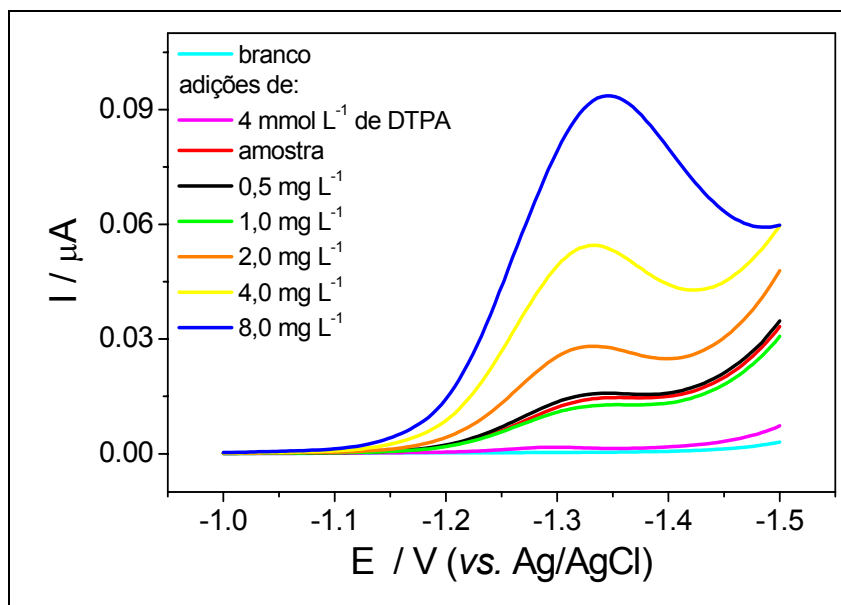


Figura 42 – Voltamogramas obtidos das DPCSV para a quantificação de Cr na C3-1cm e das adições de padrões.

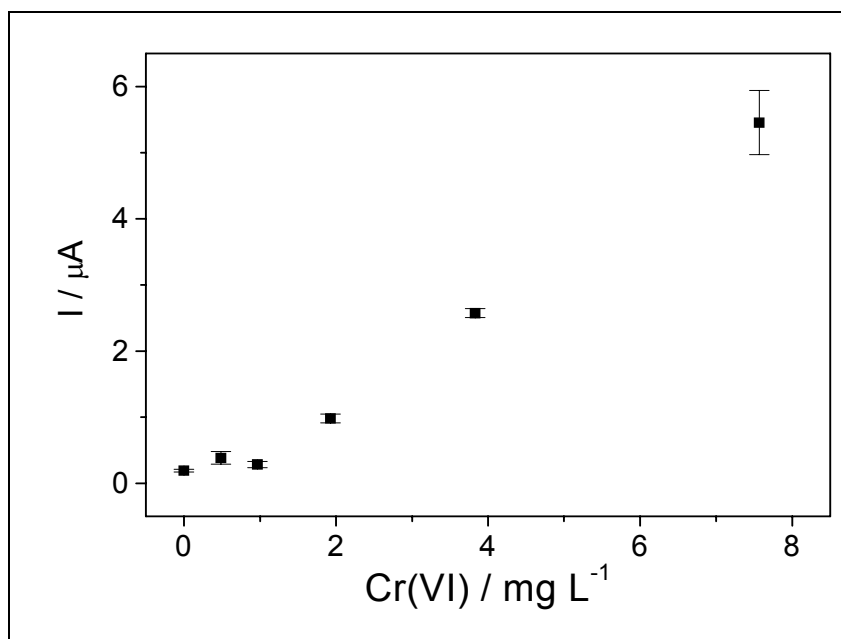


Figura 43 – Curva de adição de padrão para a quantificação de Cr na amostra digerida de C3-1cm. Valores de  $I_p$  obtidos da Figura 42.

Comportamento semelhantes foram observados por diferentes autores na determinação de Cr(III) [64,69], conforme comentado anteriormente. Nestes casos foi observado que a corrente de pico diminuía com o tempo. Esta anomalia poderia ser explicada por uma possível interferência dos outros metais presentes e da matriz em

que a amostra está dissolvida, pois comparando os polarogramas obtidos para a amostra digerida e os obtidos no teste de recuperação de Cr(VI) na presença de As e Cu, estes tem um perfil diferente. Para a amostra o pico está deslocado para valores mais negativos e a corrente decai apenas levemente após o pico. Após o pico há um aumento exponencial da corrente, a qual poderia ser atribuída a reação de evolução de hidrogênio que é mais acentuada para amostra porque esta se encontra em meio fortemente ácido. Uma outra explicação poderia ser a má formação da gota de mercúrio no eletrodo de trabalho, mas esta hipótese foi rejeitada, pois em nenhum momento do desenvolvimento deste trabalho foi apresentado este comportamento para os demais estudos dos outros metais.

Em adições superiores a  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  de Cr(VI), observa-se um aumento da corrente com o aumento da concentração de Cr (VI), Figura 43. Um novo gráfico foi construído retirando o segundo e o terceiro ponto, referente às adições de  $0,5$  e  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  de solução padrão de Cr(VI) e considerando a linha de base do branco para determinar a corrente de pico e o resultado obtido pode ser visto na Figura 44.

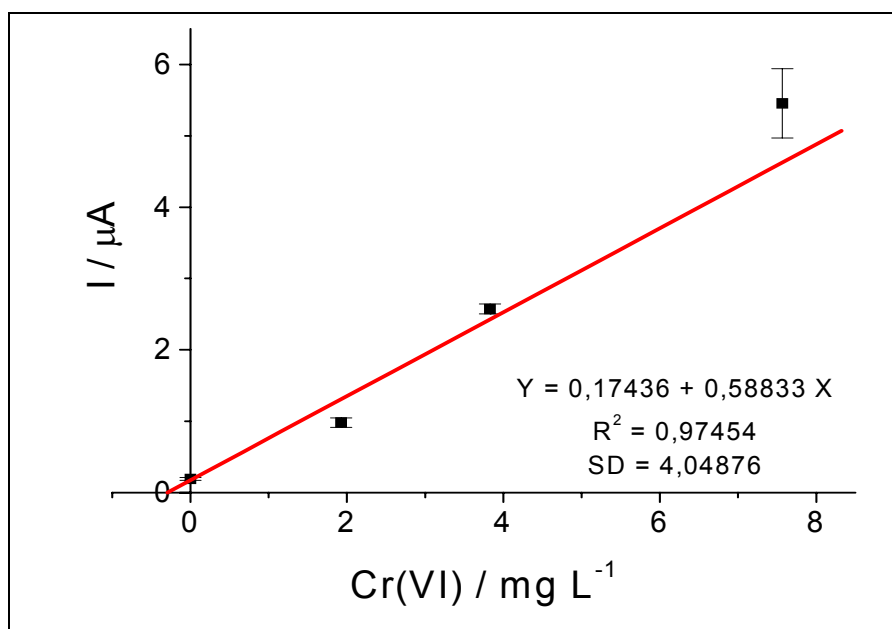


Figura 44 – Curva de adição de padrão para a quantificação de Cr na amostra digerida C3-1cm. Valores obtidos da Figura 42 para adições de Cr(VI) acima de  $2 \text{ mg L}^{-1}$ .

Observando a Figura 44 vê-se que não há uma boa linearidade das adições de padrão sobre a amostra, impossibilitando a quantificação da mesma. Um outro procedimento estudado foi analisar a corrente de pico obtida para esta amostra, de valor igual a  $0,1915 \pm 0,014 \mu\text{A}$ . Construiu-se uma nova curva analítica com base nos dados da Figura 36, considerando as concentrações de 0,5, 1,0 1,5 e 2,5  $\text{mg L}^{-1}$  de Cr(VI) e subtraindo a corrente residual, a qual é apresentada abaixo na Figura 45. Substituindo a corrente obtida na equação da reta da Figura 45, obtêm-se um valor de concentração na célula de  $0,0602 \pm 0,0045 \text{ mg L}^{-1}$ , e uma concentração de Cr na amostra de  $1,262 \text{ g L}^{-1}$ . Inicialmente esse valor não está correto, uma vez que a amostra apresenta concentração de Cr igual a  $67,0 \text{ mg L}^{-1}$ , quando analisada por AAS, conforme será apresentado futuramente.

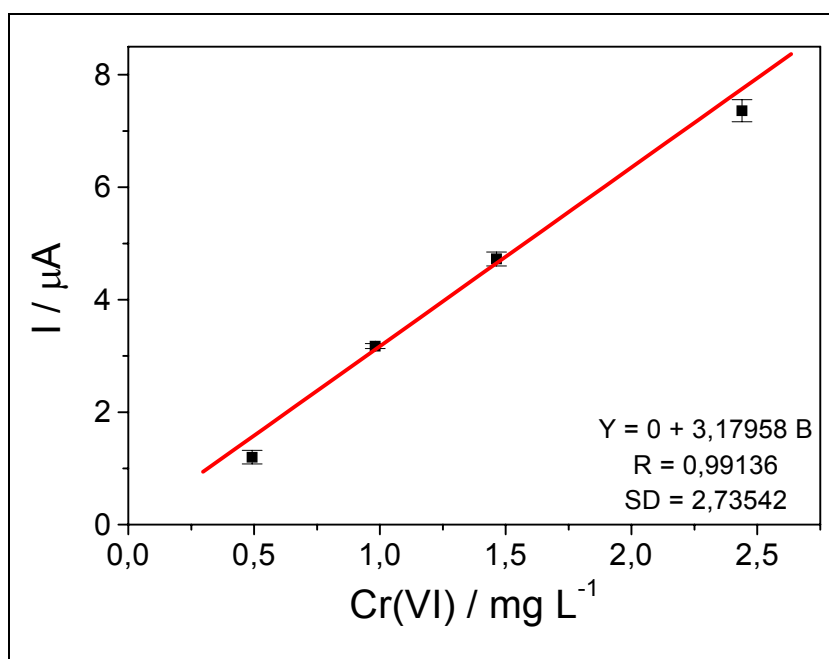


Figura 45 – Curva de adição de padrão para a determinação de Cr.

Uma nova análise foi realizada para esta e outras amostras, no intuito de verificar a possibilidade de determinação de Cr, mostrando que não é possível, uma vez que concentração muito alta foi obtida.

Desta maneira abandonou-se esta metodologia e foram analisados outros eletrólitos, com os parâmetros apropriados (citados em literatura), para a determinação

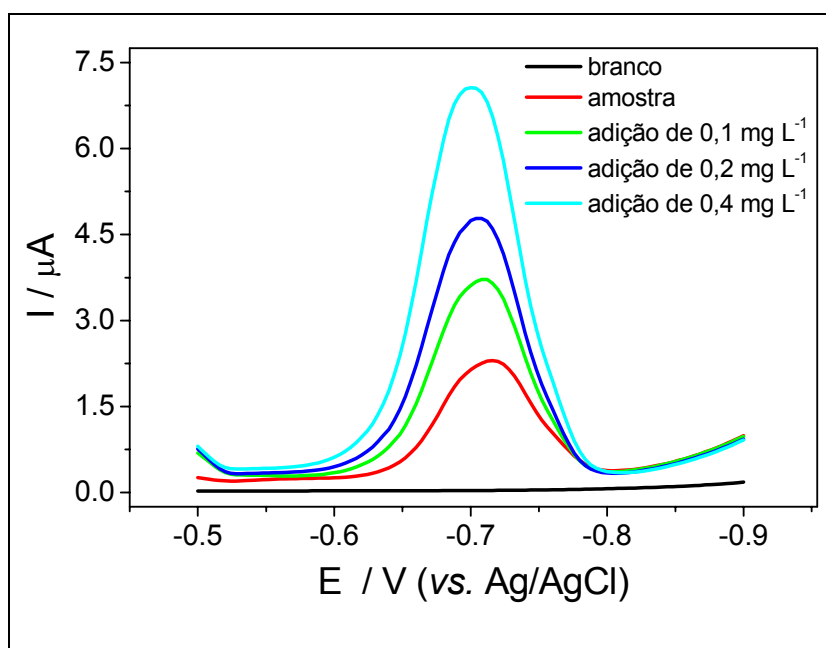
de Cr em postes de madeira, conforme será abordado em outro tópico.

#### 4.7.3 Quantificação de Arsênio

Usualmente, métodos para a determinação de As(III) e As(V) consiste a determinação da primeira espécie, e a após a redução de As(V) para As(III), realiza-se a determinação total, sendo que As(V) é o obtido pela diferença.

Em nosso estudo otimizaram-se os parâmetros para a determinação total do As em uma única varredura. Deste modo, era realizada a varredura do branco (eletrólito) e após a adição da amostra era adicionado o agente redutor e após esperado o tempo para a redução de As (V) a As(III) realizava-se uma nova varredura. A seguir era adicionada à amostra quantidades crescentes de solução padrão para novas varreduras.

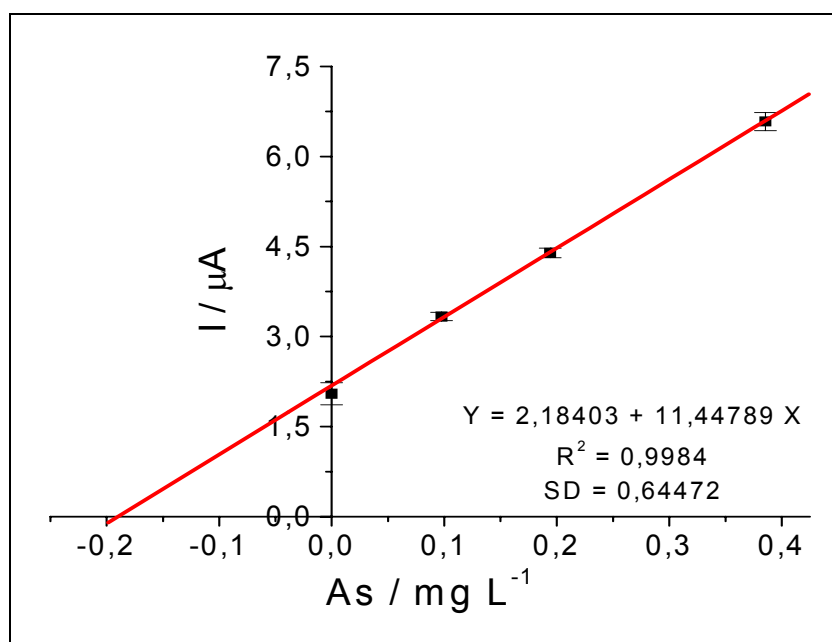
Os polarogramas obtidos por DPCSV para a determinação de As para amostra digerida C3 – 1cm é mostrado na Figura 46.



**Figura 46 – Voltamogramas obtidos das DPCSV para a quantificação de As na amostra C3-1cm e das adições de padrões.**

Uma vez obtido os polarogramas é possível a construção de uma curva de

adição de padrão para a quantificação de As, com discutido para a determinação de Cu, Figura 47. Utilizando-se os parâmetros obtidos a partir da equação da reta da Figura 47 determinou-se a concentração na amostra, a qual foi de  $19,07 \text{ mg L}^{-1}$ . Os resultados obtidos para as concentrações dessa mesma amostra e para as demais e os resultados corrigidos pelo valor de  $F_{\text{rec}}$ , determinado anteriormente, são apontados na Tabela XXII.



**Figura 47 – Curva de adição de padrão para a quantificação de As na amostra C3-1cm digerida. Valores de  $I_p$  obtidos da Figura 46.**

Os resultados obtidos para a determinação de As utilizando a AAS tem um desvio significativo em relação ao resultado obtido pela técnica eletroquímica para algumas amostras, como no caso da amostra C3- 2cm. Entretanto observa-se que para este caso os 2 valores obtidos pela técnica eletroquímica já eram bem diferentes, indicando problemas na análise. Apesar do desvio, pode-se considerar que houve uma boa aproximação entre os resultados obtidos pelas duas técnicas o que valida o método proposto.

**Tabela XXII – Valores das concentrações encontradas e valores recuperados para a quantificação de As em amostras de postes de madeira.**

Amostra	Concentração Determinada	mg L <sup>-1</sup>		
		Média	Recuperado	AAS
C2 – 1 cm	17,67	15,72 ± 1,95	18,36 ± 2,27	15,66
	13,78			
C2 – 2 cm	1,79	2,12 ± 0,33	2,48 ± 0,39	2,62
	2,46			
	2,13			
C2 – 3 cm	1,89	2,15 ± 0,20	2,51 ± 0,24	3,80
	2,44			
	18,94			
C3 – 1 cm	19,07	20,03 ± 1,65	23,38 ± 1,92	23,25
	22,09			
C3 – 2 cm	12,35	15,82 ± 3,47	18,74 ± 4,05	11,60
	19,30			
C3 – 3 cm	1,35	1,16 ± 0,19	1,35 ± 0,22	1,82
	0,97			

No caso da determinação de As já se observa uma maior variação nos resultados obtidos do que para o caso do Cu indicando uma maior interferência da matriz na determinação deste metal.

Como discutido para o Cu pode-se avaliar a variação do conteúdo de As nas amostras nova e deteriorada e sua variação com a profundidade. Observa-se que para a amostra de poste novo o conteúdo de As, assim como no caso do Cu, diminui significativamente a medida que a amostra é retirada de uma maior profundidade e, portanto, que a penetração deste metal foi muito pequena para o tratamento efetuado. Para a amostra deteriorada o conteúdo de As a 2 cm e a 1 cm são muito próximos e a 3 cm o conteúdo é muito baixo indicando baixa penetrabilidade.

Como no caso de Cu não se pode comparar o conteúdo do As na amostra nova com a amostra deteriorada.

#### **4.8 Determinação de Cr: Outras Tentativas**

Anteriormente foi discutido o comportamento voltamétrico de Cr em uma solução de mistura de  $\text{KNO}_3$  / acético-acetato e mostrando que não foi possível a sua quantificação em amostras digeridas de postes de madeira neste eletrólito.

A seguir serão apresentadas outras tentativas de determinação de Cr, no intuito de analisar qual a melhor solução para uma possível aplicação nas amostras estudadas.

##### **4.8.1 Utilização de Citrato de Amônio**

Um procedimento analítico para a determinação de Cr(VI), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II) e Mn(II) em fluídos dialíticos foi proposto por Locatelli [105]. Os estudos voltamétricos foram realizados utilizando um polarógrafo e como eletrólito o citrato de amônio dibásico –  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$  –  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , ajustando o pH para 6,9 com solução de NaOH.

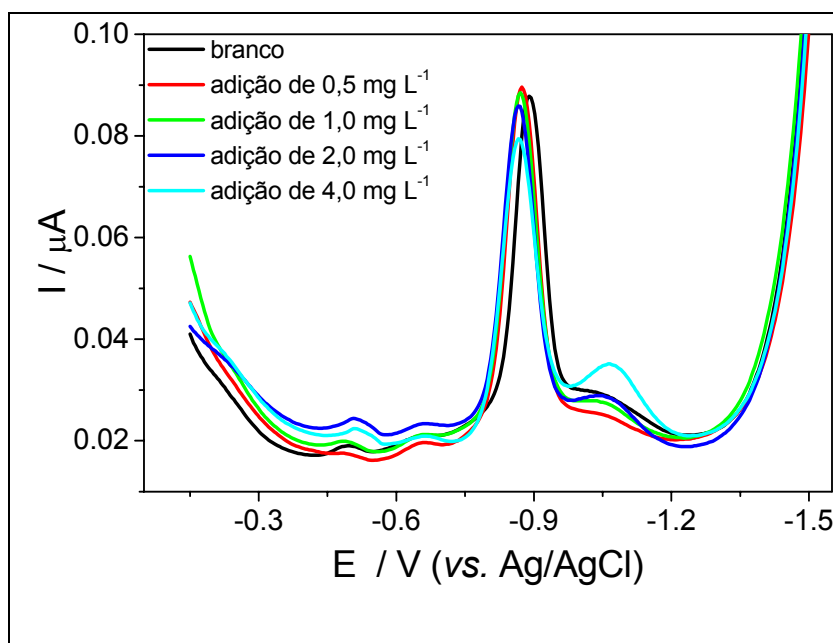
Os parâmetros otimizados pelo autor e utilizado nesta etapa do projeto são apresentados na Tabela XXIII. O potencial de pico ( $E_p$ ) citado na literatura foi em  $-0,377 \pm 0,005 \text{ V}$  (vs. Ag/AgCl), no qual observou-se uma pequena corrente de  $3,00 \text{ nA}$  para  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cr(VI).



**Tabela XXIII – Parâmetros instrumentais para a determinação de Cr(VI) utilizando como eletrólito de suporte citrato de amônio dibásico, pH 6,9.**

Parâmetro	
Potencial Inicial ( $E_i$ )	-0,150 V
Potencial de Pré-Concentração ( $E_d$ )	-
Potencial Final ( $E_f$ )	-1,650 V
Tempo de Pré-Concentração ( $t_d$ )	-
Velocidade de Varredura ( $v$ )	100 mV s <sup>-1</sup>

O comportamento voltamétrico de Cr(VI) utilizando  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$ , pH 6,9, como eletrólito de suporte é mostrado na Figura 48. Observou-se quatro picos de intensidades diferentes com a variação da concentração de Cr(VI). A Tabela XXIV exhibe os valores de corrente de pico obtidos nesta figura. .

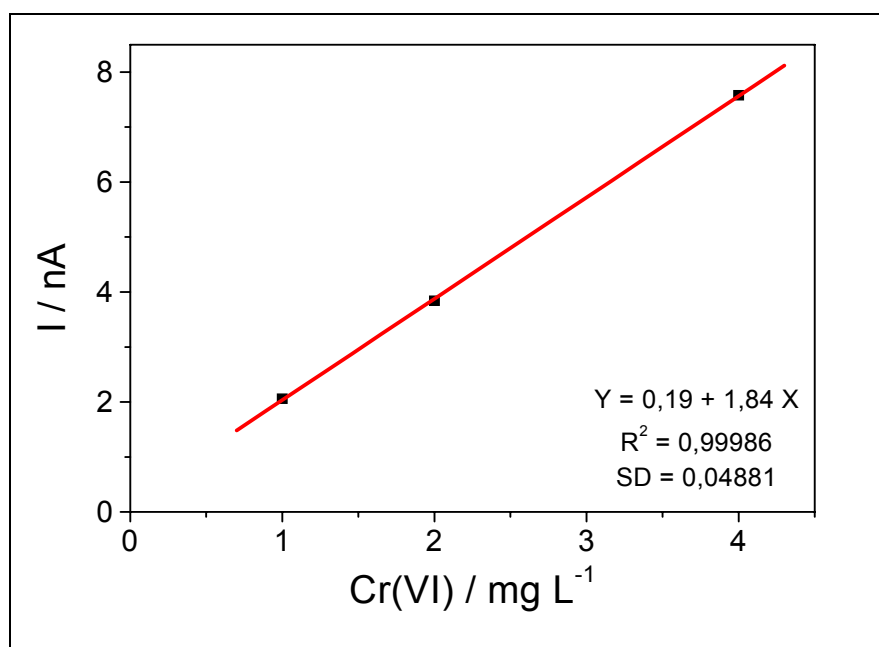


**Figura 48 – Voltamogramas de Cr(VI) utilizando  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$ , pH 6,9, como eletrólito de suporte na presença de 0,5, 1,0, 2,0 e 4,0 mg L<sup>-1</sup> de solução padrão.**

**Tabela XXIV – Valores médios de corrente de pico para o estudo da determinação de Cr em meio de citrato de amônio, valores obtidos da Figura 48.**

Solução	Pico 1		Pico 2		Pico 3		Pico 4	
	- E / V	I / nA	- E / V	I / nA	- E / V	I / nA	- E / V	I / nA
Branco	0,490	1,45	0,666	0,73	0,890	66,73	-	-
Adição de 0,5 mg L <sup>-1</sup>	0,482	2,01	0,648	1,49	0,874	69,15	-	-
Adição de 1,0 mg L <sup>-1</sup>	0,482	1,15	0,662	1,11	0,870	67,80	1,038	2,06
Adição de 2,0 mg L <sup>-1</sup>	0,506	2,22	0,662	0,94	0,866	61,67	1,038	3,84
Adição de 4,0 mg L <sup>-1</sup>	0,510	2,23	0,662	1,28	0,866	53,81	1,106	7,58

Observa-se pela tabela acima que o pico na região esperada não aumenta com o acréscimo da concentração de Cr. Por outro lado observa-se que um ombro na região de -1,0 V (denominado pico 4 na tabela), não comentado pelo autor, varia com o aumento da concentração de Cr. Para analisar este comportamento, construiu-se um gráfico de concentração de Cr(VI) vs. corrente de pico, observando-se boa linearidade, Figura 49.



**Figura 49 – Curva de adição de padrão para Cr(VI) utilizando (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>, pH 6,9, como eletrólito de suporte. Valores de I<sub>p</sub> obtidos Figura 48 e analisados na Tabela XXIV.**

Apesar do resultado obtido acima quando se foi avaliar a repetibilidade desta análise observou-se que em alguns casos não houve o aparecimento do pico 4, sendo esta metodologia abandonada e novos eletrólitos foram estudados.

#### 4.8.2 Utilização de Cloreto de Amônio e Cloreto de Potássio

Um novo procedimento foi utilizado, neste caso buscou-se utilizar reagentes de fácil acesso no laboratório, e analisando o *Handdbook Series in Inorganic Electrochemistry* [106], observou-se que para uma mistura de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) e cloreto de potássio ( $\text{KCl}$ ), com concentrações 0,05 e 0,10 mol  $\text{L}^{-1}$ , respectivamente, é possível a determinação de  $\text{Cr(VI)}$ . Os parâmetros experimentais tabelados são apontados na Tabela XXV e os potenciais de picos de meia onda estão em torno em -0,20 V (*vs.* SCE), para a reação de redução  $\text{Cr(VI)}$  à  $\text{Cr(III)}$ .

**Tabela XXV – Parâmetros experimentais para a determinação de  $\text{Cr(VI)}$  utilizando como eletrólito de suporte uma mistura de cloreto de amônio e cloreto de potássio.**

Parâmetro	
Potencial Inicial ( $E_i$ )	-0,50 V
Potencial de Pré-Concentração ( $E_d$ )	-0,50 V
Potencial Final ( $E_f$ )	0,00 V
Tempo de Pré-Concentração ( $t_d$ )	60 s
Velocidade de Varredura ( $v$ )	10 mV $\text{s}^{-1}$

Seguindo os parâmetros apresentados na tabela acima estudou-se a variação da concentração de  $\text{Cr(VI)}$ , Figura 50. O pico característico para redução de  $\text{Cr(VI)}$  foi em torno de -1,715V.

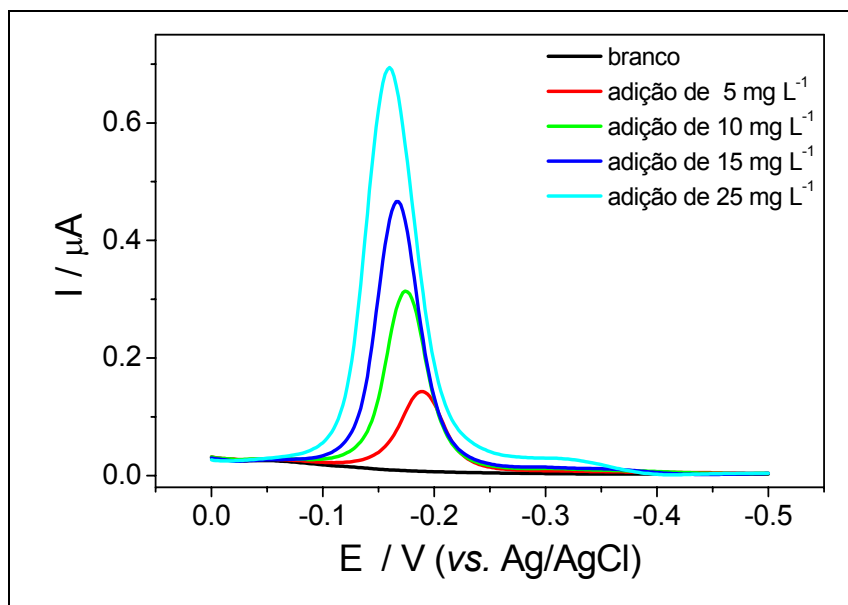


Figura 50 – Voltamogramas de Cr(VI) utilizando  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , e  $\text{KCl}$ ,  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , como eletrólito de suporte na presença de 5,0, 10,0, 15,0 e 25,0  $\text{mg L}^{-1}$  de solução padrão.

Considerando as correntes de pico obtidos dos polarogramas da Figura 50 foi possível construir um gráfico da variação da corrente com a concentração, Figura 51. Observa-se que uma boa linearidade foi obtida, optando-se por analisar uma amostra neste meio. Neste caso adicionou-se uma alíquota da amostra C3 – 1cm a uma nova solução da mistura  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KCl}$ , Figura 52.

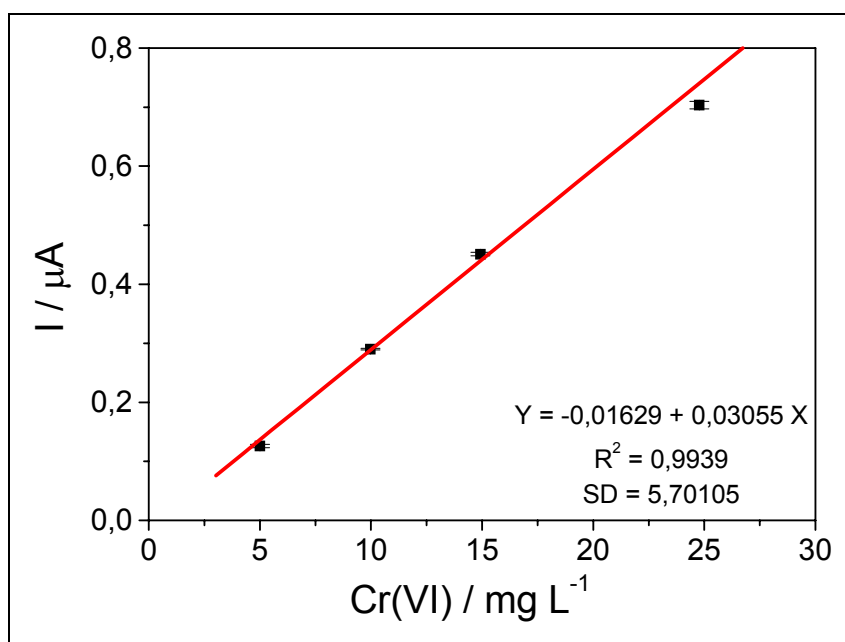


Figura 51 - Curva de adição de padrão para Cr(VI) em meio de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , e  $\text{KCl}$ ,  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ . Valores de  $I_p$  obtidos Figura 50.

Um comportamento diferente é observado, a amostra apresentou 3 picos em potenciais de -0,058, -0,354, -0,440 V, diferentes dos observados para a solução padrão apresentado na Figura 50.

Com o intuito de diminuir possíveis interferências da amostra, esta foi diluída com solução do eletrólito. Pegou-se 4 mL da amostra C3-1cm e foi aferido a 25 mL, ajustando o pH para 10,4. Uma alíquota desta amostra diluída foi avaliada na mistura  $\text{NH}_4\text{Cl}$  /  $\text{KCl}$ . Neste estudo não foi possível a quantificação de Cr, uma vez que para a amostra foi observado um ombro em torno de -0,198 V e para adições de padrões um pico apareceu em torno de -0,290 V, não tendo variação com a sua concentração. Desta maneira optou-se por estudar a determinação em outro meio.

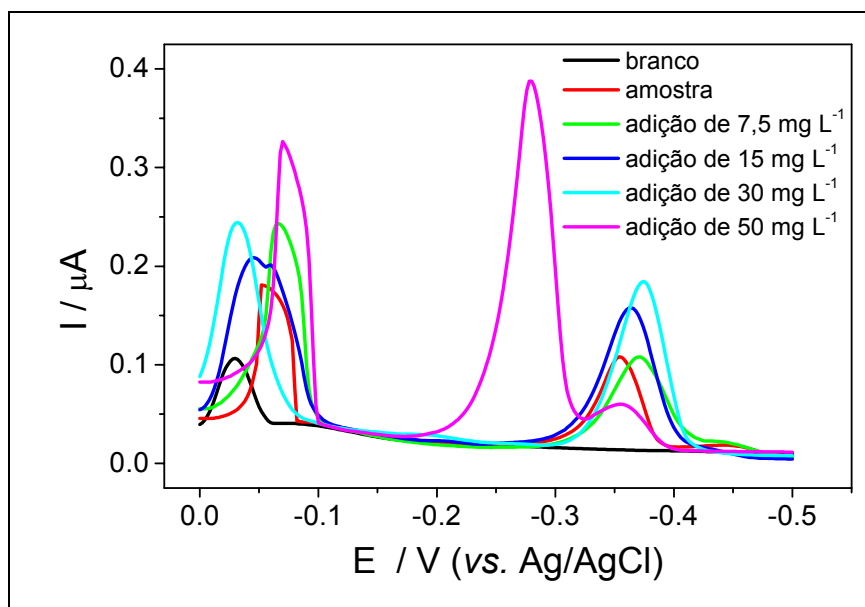


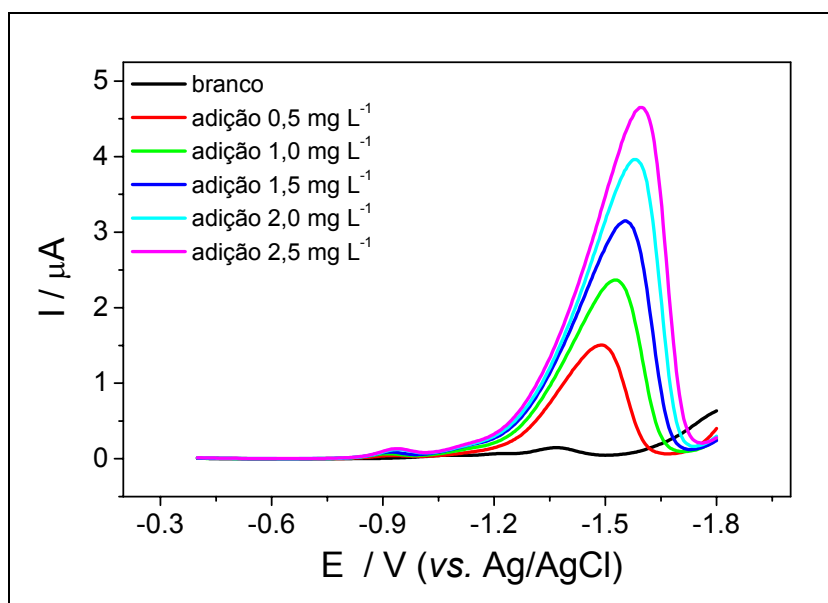
Figura 52 – Voltamogramas para a determinação de Cr na amostra C3-1cm e adições de padrões de 7,5, 15, 30 e 50  $\text{mg L}^{-1}$  utilizando  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 0,05  $\text{mol L}^{-1}$ , e  $\text{KCl}$ , 0,10  $\text{mol L}^{-1}$ , como eletrólito de suporte.

#### 4.8.3 Utilização de Cloreto de Potássio

Lingane e Pecsok [107] estudaram a redução de cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) em soluções de cloretos não tamponadas,  $\text{KCl}$  1,0  $\text{mol L}^{-1}$ . A redução de  $\text{CrO}_4^{2-}$  apresentou 3 picos: -0,3, -1,0 e -1,7 V (*vs.* SCE) para concentrações maiores que 10,0  $\text{mg L}^{-1}$ . Os autores explicam que as duas últimas ondas são correspondentes a redução de  $\text{CrO}_4^{2-}$  a  $\text{Cr(III)}$

e para Cr(0), respectivamente. Quando a concentração for menor que  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ , um pico na região de  $-1,50 \text{ V}$  foi verificado, devido a redução de  $\text{CrO}_4^{2-}$  a Cr(II). O aparecimento do primeiro pico, em  $-0,3 \text{ V}$ , não foi proporcional a concentração de  $\text{CrO}_4^{2-}$ , sendo explicado pelos autores que foi devido a formação de  $\text{Cr(OH)}_3$  na superfície do eletrodo de HMDE.

Com o intuito de avaliar esta metodologia para uma posterior aplicação na análise das amostras de postes de madeira digeridas, foram realizadas varreduras variando a concentração de Cr(III) em uma célula polarográfica contendo  $10 \text{ mL}$  de  $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , aplicando um potencial de pré-concentração de  $-0,40 \text{ V}$  durante  $100 \text{ s}$ . Neste caso utilizou-se Cr(III), pois uma vez aplicado um potencial, Cr(VI) reduz a Cr(III), na superfície do eletrodo, e uma varredura no sentido catódico apresentará pico correspondente a redução de Cr(III) a Cr(II). A variação da corrente com a concentração de Cr(III) é apresentada na Figura 53.



**Figura 53 – Voltamogramas de Cr(III) utilizando  $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito de suporte na presença de 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e  $2,5 \text{ mg L}^{-1}$  de solução padrão.**

Observando a Figura 53, vê-se que a corrente de pico, registrada em valores próximos a  $-1,576 \text{ V}$ , foi aumentando gradualmente com o aumento da concentração de Cr(III) e construiu-se um gráfico para estudar esta variação, Figura 54. Uma reta com

boa linearidade é observada neste estudo e uma corrente residual pequena ocorre como pode ser visto pelo coeficiente linear da reta.

Para a determinação de Cr, em uma amostra, pegou-se uma alíquota de 25  $\mu\text{L}$  da amostra de C2 – 3cm e diluiu-se a 25 mL em solução de KCl, 1,0  $\text{mol L}^{-1}$ . Desta maneira a amostra recebeu o mesmo tratamento que a solução padrão, estudada anteriormente. Os polarogramas obtidos são apresentados na Figura 55, e através de  $I_p$  construiu-se um gráfico, Figura 56. Observa-se que 2 retas podem ser obtidas nesta figura, sendo uma de maior coeficiente angular para as concentrações baixas, enquanto que concentrações mais altas se tem outra reta com menor coeficiente angular.

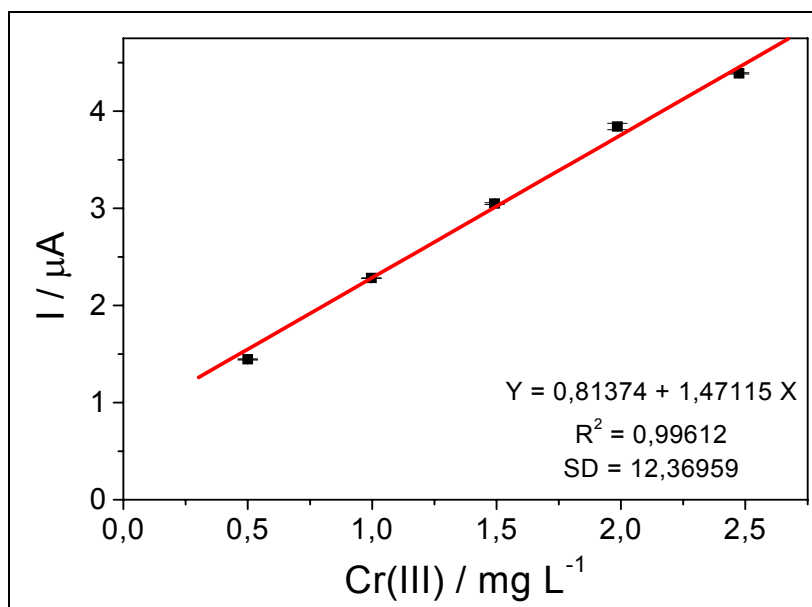


Figura 54 – Curva de adição de padrão de Cr(III) utilizando KCl 1,0  $\text{mol L}^{-1}$  como eletrólito de suporte. Valores de  $I_p$  obtidos da Figura 53.

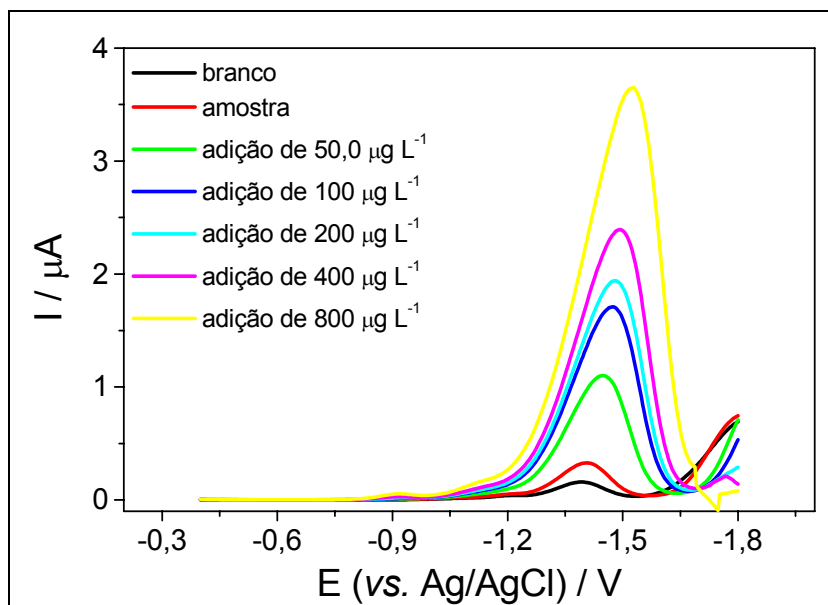


Figura 55 – Voltamogramas para a determinação de Cr na amostra C2-3cm e adições de padrões de 50,0, 100,0, 200,0, 400,0 e 800,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  utilizando KCl, 1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  como eletrólito de suporte.

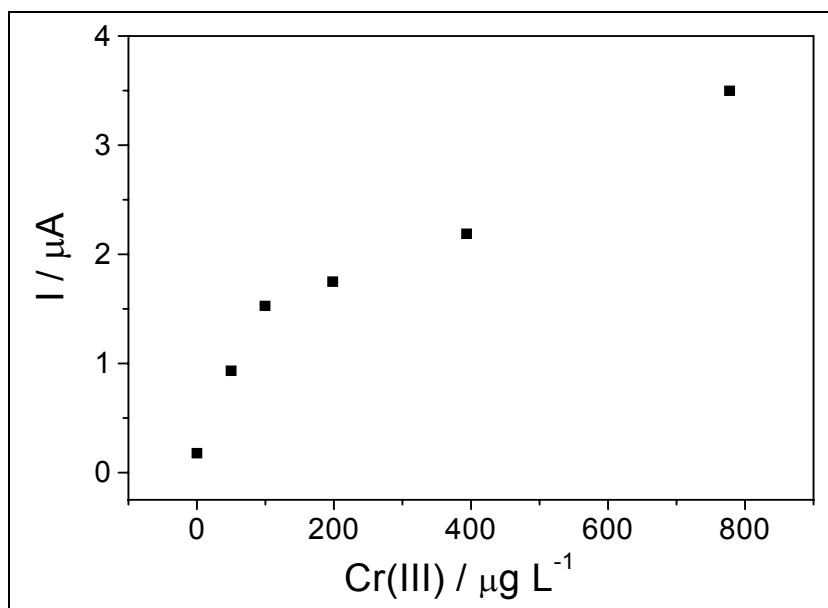


Figura 56 – Curva de adição de padrão para Cr(III) para a determinação de Cr em C2-3cm utilizando KCl, 1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  como eletrólito de suporte. Valores de corrente obtidos da Figura 55.

A reta de com melhor linearidade é obtida para as concentrações mais baixas, considerando a amostra e os pontos referentes às adições de 50,0 e 100,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Cr(III), apresentando uma equação da reta de  $y = 0,2027 + 0,01357 X$ , com  $R^2 = 0,9956$  e  $SD = 0,06312$ . Calculando a concentração na célula chega-se em um



valor igual a  $14,94 \mu\text{g L}^{-1}$ , obtendo-se uma concentração de Cr de  $5,9 \text{ g L}^{-1}$  na amostra. Este valor é considerado muito alto para a concentração de Cr em poste de madeira. Para a confirmação, repetiu-se a determinação de Cr para uma outra amostra, e novamente valores altos, na ordem de  $\text{g L}^{-1}$  foram obtidos, descartando a utilização de KCl para determinação de Cr.

#### 4.8.4 Utilização de solução tampão de acetato

A determinação de Cr, na presença de Cu e As e mais 7 metais (Fe, Zn, Mo, Se, Cd, Pb, Ti) em caule de flores foi realizada por Somer e Ünal [108]. A quantificação de Cr foi em meio de solução tampão de acetato, pH 4, apresentando picos em  $-0,87 \text{ V}$  (vs. SCE) quando uma varredura de  $0,0$  a  $-1,1 \text{ V}$  era realizada.

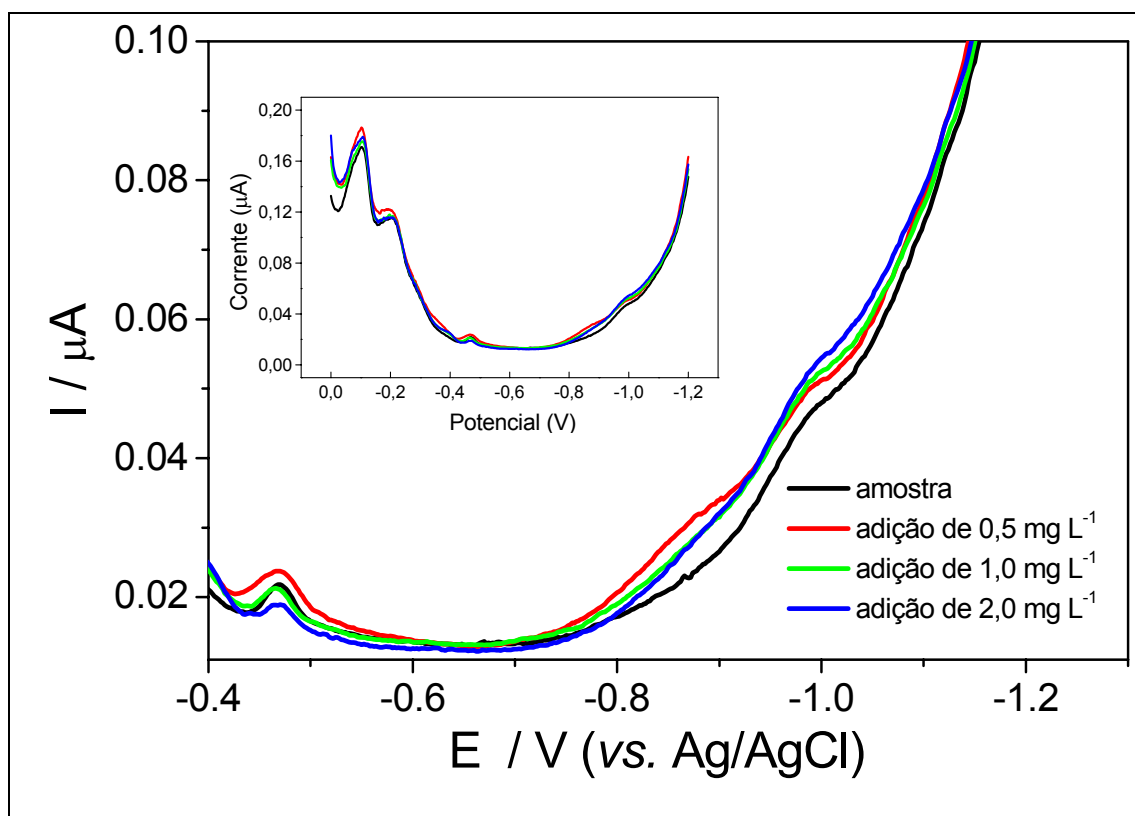


Figura 57 – Voltamogramas para a determinação de Cr na amostra C2-3cm e adições de padrões de  $0,5$ ,  $1,0$  e  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  utilizando solução tampão de acetato como eletrólito de suporte.

O estudo de Cr em solução digerida de poste de madeira, C2 – 3cm, em meio de acetato, pH 4, também foi realizada, Figura 57. Para uma melhor visualização ampliou-se uma parte do polarograma para a varredura realizada com 100  $\mu\text{L}$  da amostra e na presença de padrão de Cr(VI) em concentrações iguais à 0,5, 1,0 e 2,0  $\text{mg L}^{-1}$ .

Observa-se que não aparecem picos definidos na região de -0,87 V, como apresentado no trabalho de Somer e Ünal. Uma pequena variação da corrente com a concentração é observada na região de -1,00 V, Figura 57, onde tomou-se como foco para outros estudos.

Realizando varreduras de potenciais para outra amostra e com adições de soluções padrão a variação não foi significativa, tornando o método impreciso para a determinação de Cr em postes de madeira.

#### 4.8.5 Utilização de Hidróxido de Potássio

Schröder e Kahlert [109] citam que é possível a determinação de Cr(VI) em meio fortemente básico, NaOH, 1,0  $\text{mol L}^{-1}$ , sendo que os picos bem definidos aparecem em potenciais de meia onda na região de -0,85 V (vs. Ag/AgCl).

Realizou-se um estudo em meio básico utilizando KOH 0,5  $\text{mol L}^{-1}$ , no intuito de avaliar o possível uso deste eletrólito para futuras determinações de Cr em postes de madeira.

Inicialmente realizaram-se adições de solução padrão sobre o eletrólito para avaliar em que região de potencial apareciam picos característicos à redução de Cr(VI), Figura 58, aplicando um  $E_d = -0,40$  V durante 60 s, observando-se que aparecia um pico na região de  $-0,974 \pm 0,004$  V o qual aumenta sua corrente com o aumento da concentração de Cr(VI) adicionado.

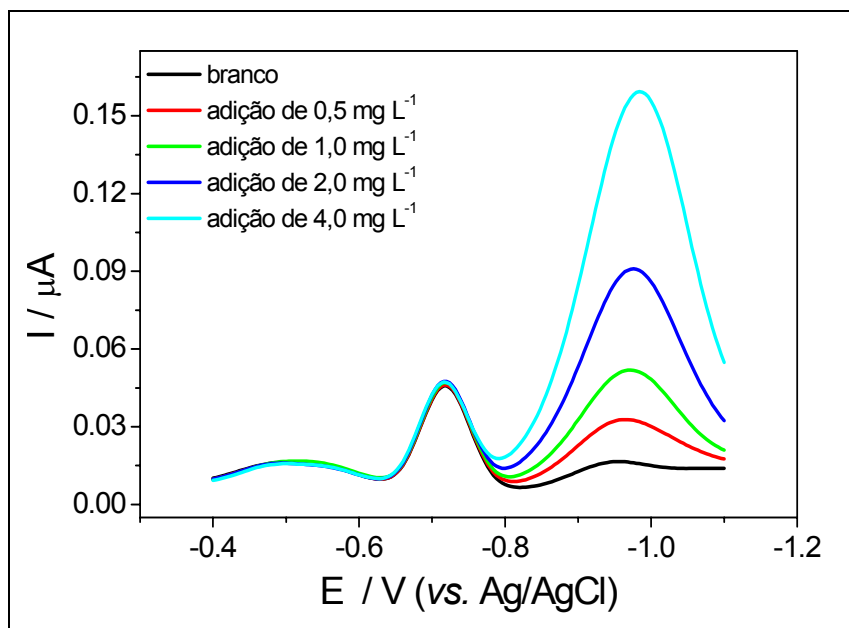


Figura 58 – Voltamogramas de Cr(VI) utilizando KOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito de suporte na presença de 0,5, 1,0, 2,0 e 4,0 mg L<sup>-1</sup> de solução padrão.

Utilizando os mesmos parâmetros acima relatados, adicionou-se 100  $\mu L$  de C2 – 1cm em uma nova solução de KOH, Figura 59, observando que o branco de KOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> apresenta um pico na região de redução de Cr(VI), causado por impurezas presentes no reagente utilizado como eletrólito.

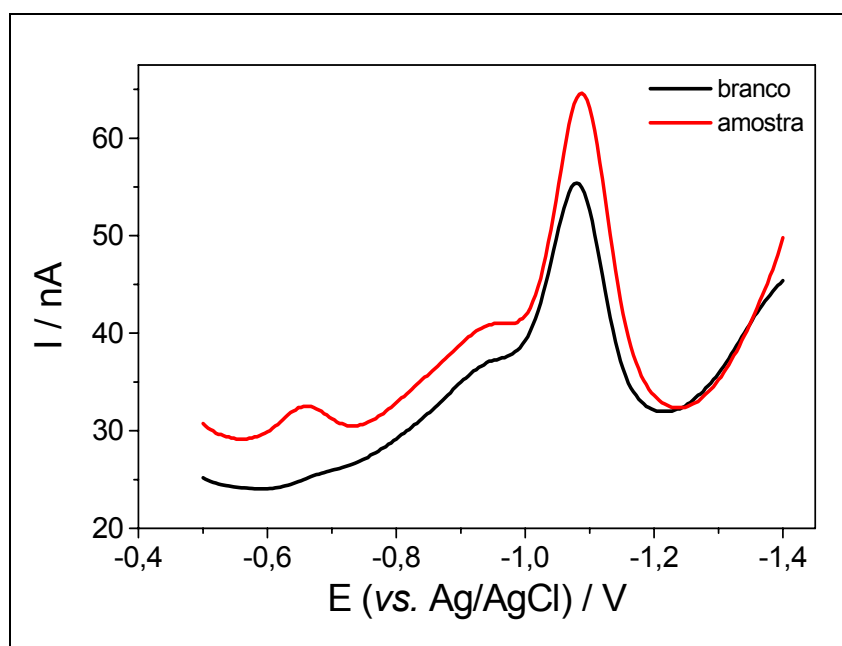


Figura 59 – Voltamogramas para amostra C2 – 1cm e para KOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> utilizado como eletrólito de suporte.

Neste estudo outras varreduras não foram possíveis de serem avaliadas, devido a problemas de ordem técnica no polarógrafo. Após a utilização de KOH como eletrólito de suporte observou-se que a gota de Hg era descartada na etapa de equilíbrio e a membrana do eletrodo de referência era desgastada. Tal problema foi continuamente observado, impedindo de continuar as análises.

#### 4.9 ANÁLISE DE RETENÇÃO DOS METAIS PARA POSTES PRESERVADOS

Após a adoção do procedimento de mineralização das amostras utilizando forno microondas, pode-se determinar a concentração, em  $\text{mg L}^{-1}$ , de Cu, Cr e As utilizando AAS. Os resultados, Tabela XXVI, obtidos por esta técnica permitem avaliar a retenção desses metais nas amostras de postes de madeira e estudar a variação da concentração destes metais com a profundidade na direção radial.

**Tabela XXVI – Quantificação de Cu, Cr e As utilizando AAS.**

Amostra	$\text{mg L}^{-1}$		
	Cu	Cr	As
C2 – 1cm	8,80	26,8	15,6
C2 – 2cm	1,94	3,19	2,62
C2 – 3cm	0,56	0,65	0,55
C3 – 1cm	19,0	65,5	23,2
C3 – 2cm	32,2	40,2	11,6
C3 – 3cm	2,30	1,52	1,82

Para calcular a quantidade de óxidos, utilizaram-se os cálculos estequiométricos e pode-se determinar a quantidade de Kg de óxidos dos metais por  $\text{m}^3$  de madeira, ou seja, o conteúdo de ingrediente ativo que cada amostra de madeira

apresenta. Este cálculo foi realizado com base na densidade aparente e os resultados obtidos nesta etapa estão apresentados na Tabela XXVII.

**Tabela XXVII – Valores calculados de ingrediente ativo total (CCA) e seus respectivos óxidos em  $\text{Kg m}^{-3}$  para a análise de retenção de Cu, Cr e As.**

Amostras	Ingrediente	Óxidos ( $\text{Kg m}^{-3}$ )		
	Ativo Total ( $\text{Kg m}^{-3}$ ) <sup>3</sup>	CuO	CrO <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
C2 – 1cm	2,63	0,47	1,22	0,94
C2 – 2cm	0,56	0,11	0,21	0,24
C2 – 3cm	0,35	0,03	0,05	0,27
C3 – 1cm	9,47	1,19	6,45	1,83
C3 – 2cm	5,30	1,65	2,81	0,84
C3 – 3cm	0,27	0,13	0,10	0,04

Para uma melhor visualização, com os resultados da Tabela XXVII foram construídos gráficos de concentração dos óxidos obtidos nas amostras e comparados com os valores mínimos recomendados, segundo NBR 8456 [11], os quais são apresentados nas Figura 60 a 65.

Para a amostra de poste novo (C2), Figura 60 a Figura 62, observa-se que os valores totais de CCA estão abaixo do recomendado (cerca de 70% de redução na profundidade de 1cm, sendo que para as profundidades de 2 e 3 cm a redução está acima de 90%). Estes metais, principalmente nas profundidades de 2 e 3 cm, ficaram com índices de retenção muito inferiores aos recomendados. Estes valores reduzidos podem ser atribuídos tanto a problemas de tratamento na autoclave quanto também às condições de sazonalidade e teor de umidade recomendada para a execução do tratamento sob pressão.

<sup>3</sup> O valor mínimo recomendado pela NBR 8456 é de  $9,6 \text{ Kg m}^{-3}$  (nove vírgula seis quilos de ingrediente ativo por metro cúbico de madeira tratada) para o caso de preservativos hidrossolúveis com o CCA.

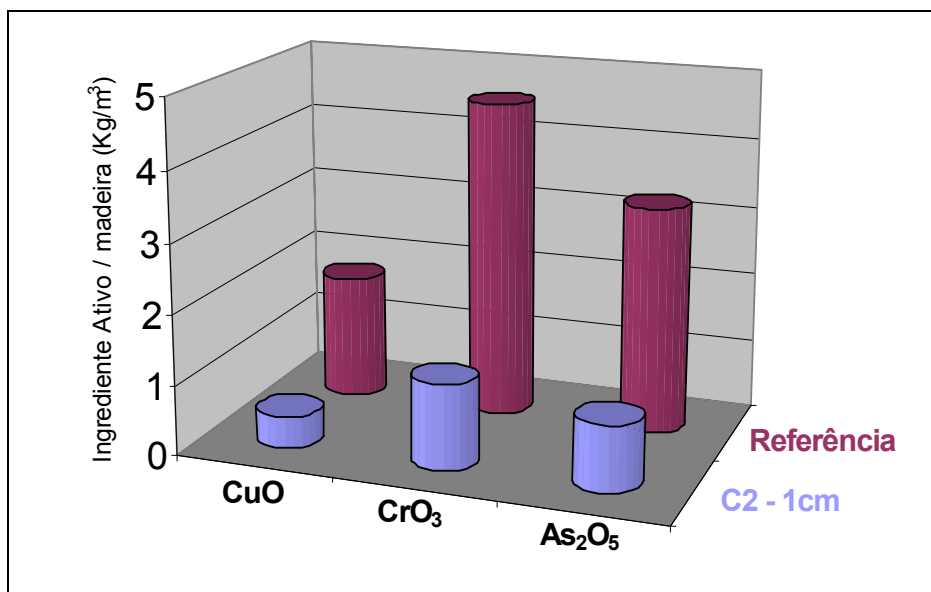


Figura 60 – Valores ( $\text{Kg m}^{-3}$ ) para CuO, CrO<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para C2 – 1cm.

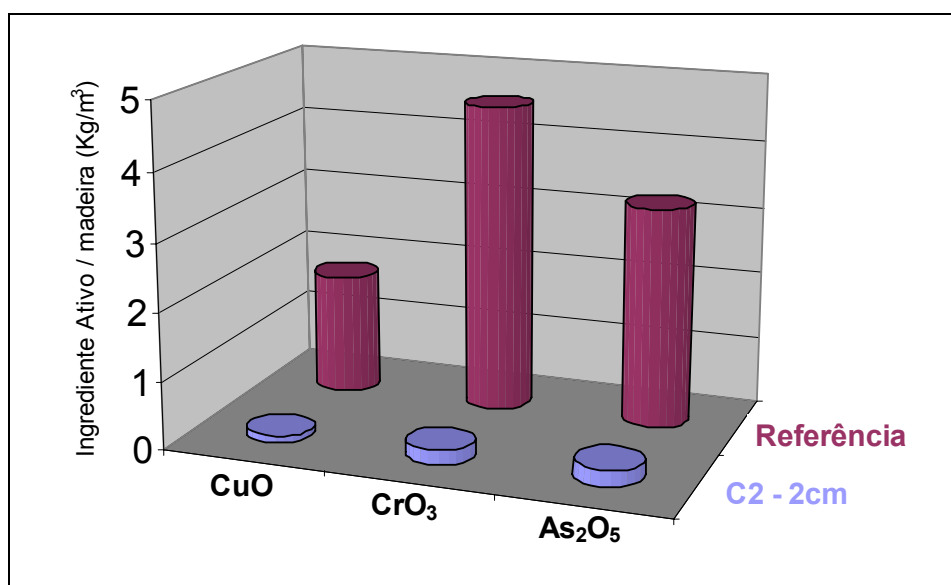


Figura 61 – Valores ( $\text{Kg m}^{-3}$ ) para CuO, CrO<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para C2 – 2cm.

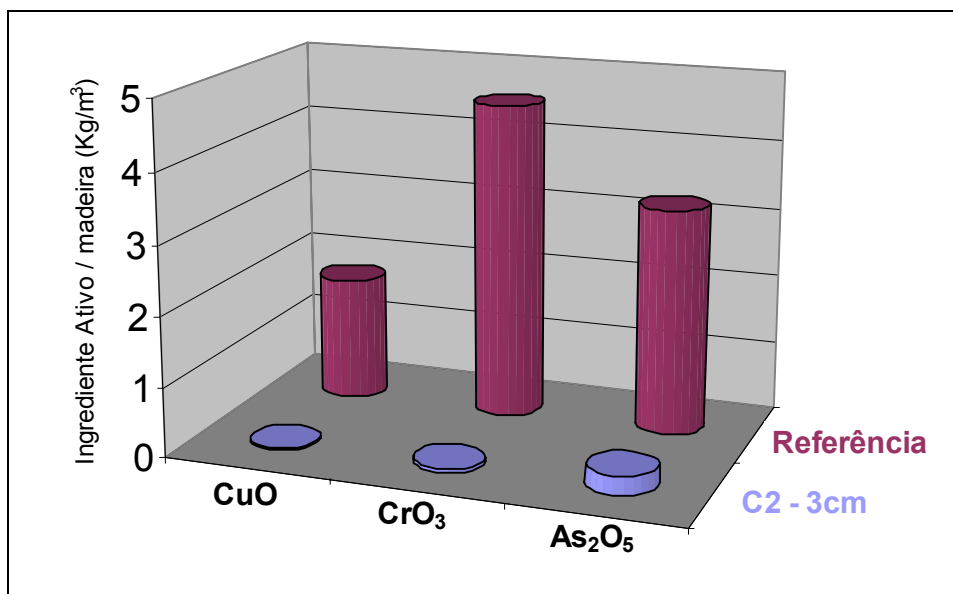


Figura 62 – Valores ( $\text{Kg m}^{-3}$ ) para CuO, CrO<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para a C2 - 3 cm.

Em relação à amostra de madeira deteriorada (C3), Figura 63 a Figura 65, os valores totais de CCA estão próximos ao recomendado, porém com grande perda de As e Cu. Estes metais, principalmente nas profundidades de 2 e 3 cm, ficaram com índices de retenção muito inferiores aos recomendados. Considerando a idade do poste (17 anos), estes valores reduzidos podem ser atribuídos à lixiviação ocorrida ao longo dos anos de serviço;

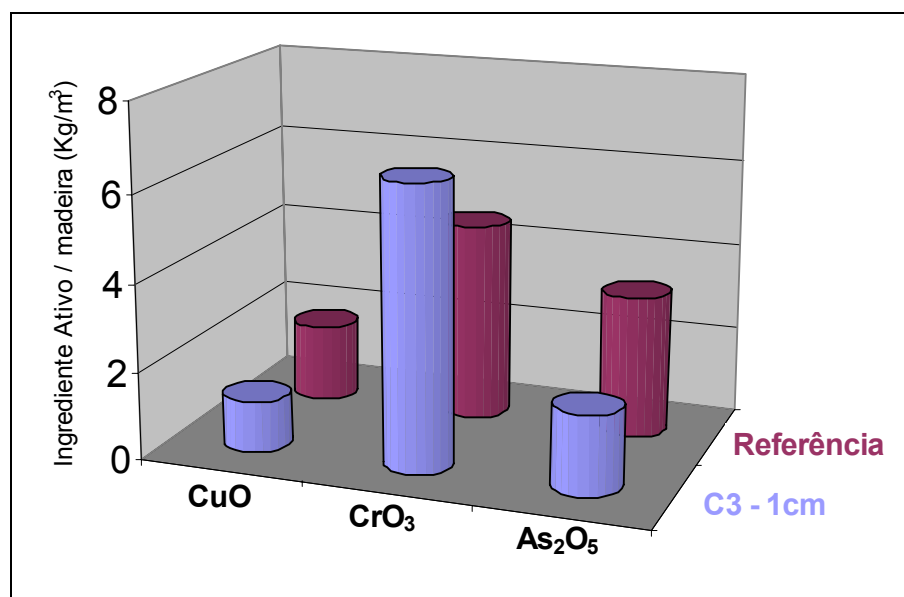


Figura 63 – Valores ( $\text{Kg m}^{-3}$ ) para CuO, CrO<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para C3 - 1 cm.

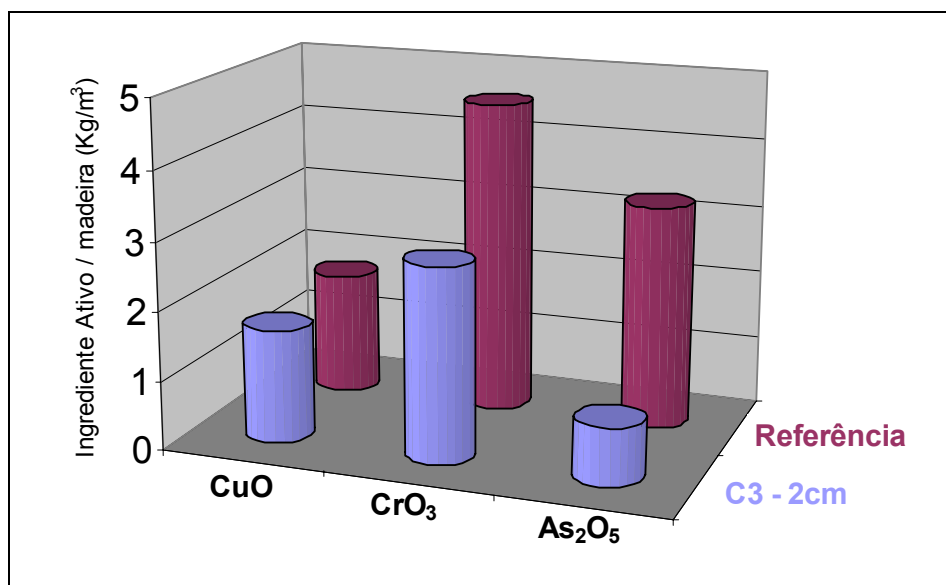


Figura 64 – Valores ( $\text{Kg m}^{-3}$ ) para CuO, CrO<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para C3 - 2 cm.

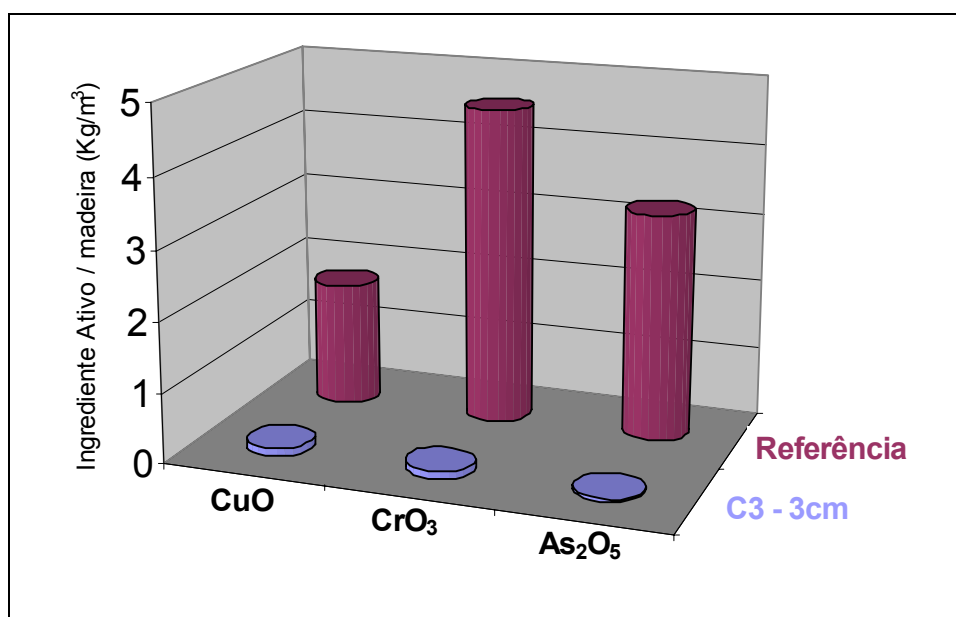


Figura 65 – Valores ( $\text{Kg m}^{-3}$ ) para CuO, CrO<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para C3 - 3 cm.



## CAPÍTULO V

### CONCLUSÕES

As análises dos resultados obtidos neste trabalho permitem concluir:

A utilização de forno microondas mostrou-se como uma alternativa para aplicação de uma metodologia rápida, prática e eficiente, destruindo toda matéria orgânica da madeira sem perdas dos metais constituintes do preservativo (CCA). Por meio da utilização deste utensílio com reagentes de fácil acesso (água, ácido nítrico, peróxido de hidrogênio) comprovou-se sua aplicação nas amostras estudadas.

Nos estudos iniciais foi mostrada a potenciabilidade da utilização de técnicas eletroquímicas para a quantificação de Cu, Cr e As em madeira preservada com CCA.

A quantificação de Cu utilizando Voltametria de Redissolução Anódica acoplada a Polarografia Diferencial de Pulso (DPASV) apresentou bons resultados, utilizando HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, como eletrólito de suporte, na aplicação de um potencial de pré-concentração (Ed) em -0,70 V durante 100 s. Os picos característicos da oxidação de Cu foi identificado na região de  $-0,220 \pm 0,002$  V, para as soluções padrão, enquanto que para as amostras analisadas os pico sofreram um pequeno deslocamento, para a região de  $-0,240 \pm 0,004$  V, apresentando boa repetibilidade.

Os resultados determinados das concentrações de Cu por DPASV nas amostras estudadas quando comparados com espectroscopia de absorção atômica (AAS) apresentou uma variação em torno de 10 % nos resultados.

Neste estudo as condições para a quantificação de As utilizando Voltametria Catódica Adsorbtiva acoplada a Polarografia Diferencial de Pulso (DPCSV) foram otimizadas e a metodologia desenvolvida, mostrou-se uma boa contribuição para a determinação de As em poste de madeira preservado. Um método rápido foi apresentado na etapa de

redução de As(V) para As(III), utilizando tiosulfato ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ). A quantificação realizada na presença de Cu utilizando  $\text{HCl}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , como eletrólito de suporte, aplicando-se  $E_d = -0,50 \text{ V}$  durante  $80 \text{ s}$  e  $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , mostrou-se como uma técnica viável. Os picos característicos para a determinação de As foram na região de  $-0,734 \pm 0,006 \text{ V}$  nas amostras.

Uma maior variação dos resultados, quando comparados com as análises de AAS foram obtidos na determinação de As, mostrando que este metal sofre uma maior interferência quando comparado como o Cu.

Até o momento não foi possível a quantificação de Cr através dos estudos mostrados, utilizando vários eletrólitos, assim como os parâmetros citados. Desta maneira, outras investigações devem ser realizadas para uma posterior quantificação deste metal na madeira.

Com os resultados obtidos por AAS foi possível realizar um estudo sobre Análise de Retenção de CCA em postes de madeira. No poste novo (C2) a retenção dos óxidos dos metais ficaram muito abaixo do recomendado, causado por um possível problema no processo industrial. Apesar de apresentar a característica de novo este poste apresenta a característica de um rápido apodrecimento podendo causar danos e prejuízos a sociedade. Para o poste deteriorado (C3) observou-se uma perda de As e Cu, atribuído à possível lixiviação.

## PROPOSTAS FUTURAS

Para dar continuidade a este trabalho sugere-se as seguintes etapas:

- ✓ Validação da metodologia de digestão da amostra;
- ✓ Investigar as condições apropriadas para a determinação de Cr nas amostras;
- ✓ Aplicar o método desenvolvido para amostras contaminadas, tais como solo e água;

- ✓ melhorar a metodologia para detectar baixas concentrações e podendo realizar especiação das amostras, determinando assim, As(III) e As(V), Cr(III) e Cr(VI);
- ✓ Desenvolver uma metodologia para análise simultânea de todos os íons metálicos;
- ✓ Substituir o HMDE por eletrodos sólidos modificados, como microeletrodos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MACEDO, A. N. **Fadiga em emendas dentadas em madeira laminada colada.** São Carlos, 2000. 195p. Tese (doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
2. CAMPOS, J. H. A utilização de postes de madeira na eletrificação rural. In: Encontro Brasileiro em Preservação de Madeiras, I, 1989, São Paulo. **Anais...** São Paulo. p. 265-276.
3. MARINGONI, M. V. Madeira versus concreto. **Jornal O Estado de São Paulo.** São Paulo, 05 jan. 2001.
4. KLIEJUNAS, J. T. Pest risk assesment of the importation into the United States of unprocessed Eucalyptus logs and chips from South América. Gen. Tech. Rep. FPL-GTR-124. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. 134p.
5. SALES, A. **Estudo da durabilidade de madeiras empregadas em linhas de distribuição de energia elétrica por meio de métodos não destrutivos.** Projeto de pesquisa em andamento. CNPq, modalidade auxílio à pesquisa – Edital Universal, demanda 05/2001. Processo número 477848/01.
6. BUENO, O. C. Controle biorracional de cupins em postes de madeira. In: Cinetel – Congresso de Inovação Tecnológica em Engenharia Elétrica, 1, Brasília. **Anais.** Brasília, CD-rom, arquivo digital.
7. LEPAGE, E. S.; OLIVEIRA, A. M. F.; LELIS, A. T.; LOPEZ, G. A. C.; CHIMELO, J. P.; OLIVEIRA, L. C. S.; CAÑEDO, M. D.; CAVALCANTE, M. S.; IELO, P. K. Y.; ZANOTTO, P. A.; MILANO, S. **Manual de preservação de madeiras.** São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 1986. v. 1.
8. OLIVEIRA, J. T. S. **Características da madeira de Eucalipto para a construção civil.** São Paulo, 1997, 429p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

9. HELLMEISTER, J. C. Madeiras e suas características. In: Encontro Brasileiro em madeiras e em estruturas de madeira, I, 1983, São Carlos. **Anais...** São Carlos: Universidade de São Paulo, 1983. p.1.
10. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7190**: Projeto de Estruturas de Madeira. Rio de Janeiro, 1997.
11. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8456**: Postes de Eucalipto Preservado para Redes de Distribuição de Energia Elétrica. Rio de Janeiro, 1984.
12. FREITAS, V. P. **Variações na retenção de CCA-A em estacas de *Pinus* após 21 anos de exposição em campo de apodrecimento.** Piracicaba, 2002. 65 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura, Universidade de São Paulo.
13. GERALDO, F. C.; NAVAJAS, E. M. C. In: SIMPÓSIO FLORESTAL BRASILEIRO DO RIO GRANDE DO SUL, Esteio, 1992. 48p. **Anais.** Porto Alegre: Ageflroa, 1992. p.48.
14. COOPER, P. A.; UNG, T.; AUCCOIN, J. P.; TIMUSK, C. The potential for re-use of preservative-treated utility poles removed from service. **Waste Management & Research.** v.14 p. 263-279. 1996.
15. KARTAL, N. S., CLAUSEN, C. A. Leachability and decay resistance of particleboard made from acid extracted and bioremediated CCA-treated wood. **Int. Biodeterior. Biodegrad.** v.47 p. 183-191. 2001.
16. HINGSTON, J. A.; COLLINS, C. D.; MURPHY, R. J.; LESTER, J. N. Leaching of cromated copper arsenate wood preservatives: a review. **Environ. Pollut.** v. 111 p. 53-66. 2001.
17. BRELIN, V. T.; ADLER-IVANBROOK, L. Release of copper, chromium and arsenic from CCA-C treated lumber in estuaries. **Estuarine, Coastal and Shelf Science.** v. 46. p. 111-125. 1998.

- 
18. PIZZI, A.; The chemistry and kinetic behavior of Cu-Cr-As / B wood preservatives. I. Fixation of chromium on wood. **J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.** v.19. p. 3093-3121. 1981.
19. PIZZI, A.; The chemistry and kinetic behavior of Cu-Cr-As / B wood preservatives. II. Fixation of cu/Cr system on wood. **J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.** v.20. p. 707-724. 1982.
20. PIZZI, A.; The chemistry and kinetic behavior of Cu-Cr-As / B wood preservatives. III. Fixation of Cr/As system on wood. **J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.** v.20. p. 725-738. 1982.
21. PIZZI, A.; The chemistry and kinetic behavior of Cu-Cr-As / B wood preservatives. IV. Fixation of CCA to wood. **J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.** v.20. p. 739-764. 1982.
22. AMERICAN WOOD PRESERVER'S ASSOCIATION. **AWPA-M12**: Standart method for laboratory evaluation to determine resistance to subterranean termintes. Maryland, 1984.
23. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6232**: Penetração e retenção de preservativo em postes de madeira. Rio de Janeiro, 1973.
24. SAARELA, K-E.; HARJU, L.; LILL, J-O.; RAJANDER, J.; LINDROOS, A.; HESELIUS, S-J. Thick-target PIXE analysis of chormium, copper and arsenic impregrenated lumber. **Nucl. Instrum. Methods Phys.**, Sect. B v. 150 p. 234-239. 1999.
25. <<http://www.epa.gov/fedrgstr/EPA-PEST/2003/April/Day-09/p8372.htm>> Acesso em: 18 mar. 2004.
26. <<http://www.epa.gov/pesticides/factsheets/chemicals/ccatestimony1.htm>> Acesso em: 18 mar. 2004.
27. <<http://www.cpsc.gov/phth/ccafact.html>> Acesso em: 19 mar. 2004.

- 
28. WEIS, J. S.; WEIS, P.; PROCTOR, T. The extent of henthic impacts of CCA-treated wood structures in Atlantic coast estuares. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.** v. 34. p. 313–322. 1998.
29. BALASOIU, C. F.; ZAGURY, G. J.; DESCHÊNES, L. Partitioning and speciation of chromium, copper and arsenic in CCA-contaminated soils: influence of soil composition. **Sci. Total Environ.** v. 280. p. 239-2255. 2001.
30. WEIS, J. S., WEIS, P.; Contamination of saltmarsh sediments and biota by CCA treated wood walkways. **Mar. Pollut. Bull.** v. 44 p. 504-510. 2002.
31. BHATTACHARYA, P.; MUKHERJEE, A. B.; JACKS, G.; NORDQVIST, S. Metal contamination at a wood preservation site: characterisation and experimental on remediation. **Sci. Total Environ.** v. 290 p. 165-180. 2001
32. CHIRENJE, T.; MA, L. Q.; CLARCK, C.; REEVES, M. Cu, Cr and As distribution in soils adjacent to pressure-treated decks, fences and poles. **Environ. Pollut.** v. 124. .p 407-417. 2003
33. HINGSTON, J. A.; MOORE, J.; BACON, A.; LESTER, J. N.; MURPHY, R. J.; COLLINS, C. D. The importance of the short-term leaching dynamics of wood preservatives. **Chemosphere.** v. 47. p. 517-523. 2002.
34. SOLO-GABRIELE, H. M.; TOWNSEND, T. G.; MESSICK, B.; CALITU, V. Characteristics of chromated copper arsenate-treated wood ash. **J. of Hazard. Mater.** B89 p. 213-232. 2002.
35. WEIS, J.S.; WEIS, P. Reduction in toxicity of chormated copper arsenate (CCA)-treated wood as assessed by community study. **Mar. Environ. Res.** v. 41 p.15-25. 1996.
36. BROWN, C. J.; EATON, R. A.; THORP, C. H. Effects of chormated copper arsenate (CCA) wood preservative on early fouling community formation. **Mar. Pollut. Bull.** v. 42. p. 1103-1113. 2001.

37. BROWN, C. J.; EATON R. A. Toxicity of chromated copper arsenate (CCA)-treated wood to non-target marine fouling communities in Langstone Harbour, **Portsmouth. Mar. Pollut. Bull.** v. 42 p. 310-318. 2001.
38. WANG, J.; TIAN, B.; WANG, J.; LU, J.; OLSEN, C.; YARNITZKY, C.; OLSEN, K.; HAMMERSTROM, D.; BENNETT, W. Stripping analysis into the 21 st century: faster, smaller, cheaper, simpler and better. **Anal. Chim. Acta** v. 385. p. 429-435. 1999.
39. ALEIXO, L. M. **Voltametria: conceitos e técnicas.** [www.chemkeys.com](http://www.chemkeys.com)
40. BAREK, J.; FOGG, A. G.; MUCK, A.; ZIMA, J. Polarography and Voltammetry at Mercury Electrodes. **Critical Reviews in Anal. Chem.** v. 3. p. 291-309. 2001.
41. RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. **Environmental Electrochemistry.** San Diego, California: Academic Press, 1996.
42. RODRIGUES, L. N. C. **Análise de Cefaclor em formulações farmacêuticas e urina humana através de polarografia de pulso diferencial e voltametria de redissolução catódica.** Araraquara, 1998. 160p. Dissertação – Instituto de Química de Araraquara – Universidade Estadual Paulista.
43. ZHANG, Z.-Q.; CHEN, S.-Z.; LIN, H.-L.; ZHANG, H. Simultaneous determination of copper, nickel, lead, cobalt and cadmium by adsorptive voltammetry. **Anal. Chim. Acta.** v. 272. p. 227-232. 1993.
44. CHIANG, L.; JAMES, B. D.; MAGEE, R. J.; Adsorptive stripping voltammetry of some trace-elements in biological samples .2. nickel, arsenic, aluminum and selenium. **Microchim. Acta.** v. 2. p. 149-156. 1989.
45. DUGO, G.; PERA, L.; TORRE, L.; GUIFFREDA, D.; Determination of Cd(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) content in commercial vegetable oils using derivative potentiometric stripping analysis. **Food Chemistry**, In Press, Corrected Proof, Available online 5 March 2004.



46. BARBEIRA P. J. S.; STRADIOTTO, N. R. Simultaneous determination of trace amounts of zinc, lead and copper in rum by anodic stripping voltammetry. **Talanta** v. 44 p. 185-188. 1997.
47. KOROLCZUK, M. Voltammetric determination of Cr(VI) in natural water in the presence of bipyridine following its deposition to the metallic state. **Electroanal.** v. 11. p. 1218-1221. 1999.
48. ALDRICH, A. P.; van der BERG, C. M. G.; Determination of iron and its redox speciation in seawater using catalytic cathodic stripping voltammetry. **Electroanal.** v. 10. p. 369-373. 1998.
49. COLLADO-SÁNCHEZ, C.; PENA-PÉREZ, J.; GELADO-CABALERRO, M.D.; HERRERA-MELIAN, J. A.; HERNANDEZ-BRITO, J. J.; Rapid determination of copper, lead and cadmium in unpurged seawater by adsorptive stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta.** v. 320. p. 19-30. 1996.
50. LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. Tradução da 4º ed. Inglesa. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1996.
51. KLAASSEN, C. D. **Toxicology – The Basic Science of Poisons**. 5. ed. Nova York, 1996.
52. <<http://www.epa.gov/safewater/standard/leadfs.html>>. Acesso em: 20 mar. 2004
53. GHONEIM, M. M.; HASSANEIN, A. M.; HAMMAM, E.; BELTAGI, A. M. Simultaneous determination of Cd, Pb, Cu, Sb, Bi, Se, Zn, Mn, Ni, Co and Fe in water samples by differential pulse stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode. **Fresenius's J. Anal. Chem.** v. 367 p. 378-383. 2000.
54. SANCHO D.; VEGA, M.; DEBÁN, L.; PARDO, R.; GONZÁLEZ, G. Determination of copper and arsenic in refined beet sugar by stripping voltammetry without sample pretreatment. **Analyst** v. 123 p. 743-747. 1998.

55. SANNA, G.; PILO, M. I.; PIU, P. C.; TAPPARO, A.; SEEDER, R. Determination of heavy metals in honey by anodic stripping voltammetry at microelectrodes. **Anal. Chim. Acta** v. 415. p. 165–173. 2000
56. DANIELE, S.; BALDO, M. A.; UGO, P.; MAZZOCCHIN, G.-A. Determination of heavy metals in real samples by anodic stripping voltammetry with mercury microeletrodes. **Anal. Chim. Acta**. V. 219 p. 9-18. 1989.
57. DANIELE, S. BALDO, M. A.; UGO, P.; MAZZOCCHIN, G.-A. Determination of heavy metals in real samples by anodic stripping voltammetry with mercury microelectrodes: Part 2. Application to Rain and Sea Waters. **Anal. Chim Acta**. v. 219 p. 19-26. 1989.
58. ZHANG, Y.; LU, X.; ZHU, K.; WANG, Z.; KANG, J. Voltammetric detction of traces of copper using a carbon paste electrode modified with tetraphenylporphyrin. **Anal. Lett.** v. 35. p. 369-381. 2002.
59. PALMER, C. D.; WITTBRODT, P. R. Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites environmental health perspectives **Environ. Health Perspect.** v. 92. p. 25-40. 1991.
60. LANN, M. L.; ELLEOUET, C.; QUENTEL, F.; MADEC, C. L. Analysis of chromium and copper by cathodic stripping voltammetry with mixed ligands. **Environ. Chem. Lett.** v. 1. p. 98-102. 2003.
61. DOMINGUEZ, O. ARCOS, M. J. Simultaneous determination of chromium(VI) and chromium(III) at trace levels by adsorptive stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta**. v. 470 p. 241-252. 2002.
62. MISIEGO A. S.; CARRA, R. M. G.-M.; CARRACEDO, P. A.; TORRE, M. E. M. Determination of Cr (in small quantities) by adsorptive stripping voltammetry: a comparative study of square versus differential pulse. **Anal. Bioanal. Chem.** v. 376 p. 1119-1125. 2003.
63. PALRECHA, M. M.; MATHUR, P. K. Adsorptive stripping voltammetric determination of chromium in gallium. **Talanta**. .v. 45. p. 433-436. 1997.

64. TORRANCE, K.; GATFORD, C. Determination of Soluble chromium in simulated PWR coolant by differential-pulse adsorptive stripping voltammetry. **Talanta** v. 34 939-944. 1987.
65. BOUSSEMARY, M.; van der BERG, C. M. G.; GHADDAF, M. The determination of the chromium speciation in sea water using catalytic cathodic stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta**. v. 262. p. 103-115. 1992.
66. WANG, J.; LU, J.; WANG, J.; LUO, D.; TIAN, B. Simultaneous measurements of trace chromium and uranium using mixed ligand adsorptive stripping analysis. **Anal. Chim. Acta**. v. 354. p. 275-281. 1997.
67. KOROLCZUK, M.; GRABARCZYK, M. Voltammetric determination of Cr(VI) in a flow system in the presence of diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) following its deposition in the metallic state. **Anal. Chim. Acta**. v. 387. p. 97-102. 1999.
68. KOROLCZUK, M. How faster and cheaper to determine chromium by adsorptive cathodic stripping voltammetry in the presence of DTPA and nitrate. **Fresenius's J. Anal. Chem.** v. 367. p. 761-762. 2000.
69. LI, Y.; XUE, H. Determination of Cr(III) and Cr(VI) species in natural waters by catalytic cathodic stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta**. v. 448. p. 121-134. 2001.
70. MUÑOZ, E.; PALMERO, S.; GARCÍA-GARCÍA, MA. A. A continuous flow sytem design for simultaneous determination of heavy metals in river water samples. **Talanta**. v. 57. p. 985-992. 2002.
71. BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica – Princípios, métodos e aplicações**. Nova York, Oxford Univerty Press, 1996.
72. PALANIVELU, K.; BALASUBRAMANIAM, N., RAMAKRISHNA, T. V. Chemical enchancement method for the spectrometric determination of trace amounts of arsenic. **Talanta**. v. 39. p. 555-561. 1992.

73. HOWARD, A. G.; COMBER, S. D. W. Hydride trapping techniques for the speciation for the speciation of arsenic. **Mickrochim. Acta.** v. 109. p. 27-33. 1992.
74. GRABINSK, A. A. Determination of arsenic (III), arsenic (V), monomethyl arsenate by ion exchange chromatography with flame lees atomic adsorption spectrometric detection. **Anal. Chem.** v. 53. p. 966-968. 1981.
75. PRETTY, J. R.; BLUBAUGH, E. A., CARUSO, J. A. Determination of arsenic (III) and selenium (IV) using an on line anodic stripping voltammetry flow cell with detection by induced coupled plasma atomic emission spectrometry and induced coupled plasma mass spectrometry. **Anal. Chem.** v. 65. p. 3396-3403. 1993.
76. JAIN, C. K.; ALI, I. Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. **Wat. Res.** v. 34. p. 4304-4312. 2000.
77. < <http://www.epa.gov/ORD/NRMRL/arsenic/>>. Acesso em: 24 mar. 2004.
78. <<http://www.epa.gov/safewater/arsenic.html>>. Acesso em: 24 mar. 2004
79. CARVALHO, L. M.; NASCIMENTO, P. C.; BOHRER, D.; SCHARF, M; SILVA, M. R. Especificação analítica de compostos de arsênio empregando métodos voltamétricos e polarográficos: uma revisão comparativa de suas principais vantagens e aplicações. **Quim. Nova.** v. 27. p. 261-269. 2004.
80. WANG J.; GREENE, B. Characteristics of a flow cell for the determination of arsenic (III) by stripping voltammetry. **J. Electroanal. Chem.** v. 154. p. 261-268. 1983.
81. HAMILTON, T. W.; ELLIS, J.; FLORENCE, T. M. Determination of arsenic and antimony in electrolytic copper by anodic stripping voltammetry at a gold film electrode. **Anal. Chim Acta.** v. 119. p. 225-233. 1980.

82. HUILIANG, H.; JAGNER, D.; RENMAN, L. Flow potentiometric and constant-current stripping analysis for arsenic(V) without prior chemical reduction to arsenic(III). **Anal. Chim. Acta.** v. 207. p. 37-46. 1988
83. BILLING, C.; GROOT, D. R.; VAN STADEN, J. F. Determination of arsenic in gold samples using matrix exchange differential pulse stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta.** v. 453. p. 201-208. 2002.
84. JAYA, S.; RAO, T. P.; RAO, G. P. Anodic-stripping voltammetric determination of arsenic at a copper-coated glassy-carbon electrode. **Talanta.** v. 34. p. 574-576. 1987.
85. OTHAM, M. R. B.; HILL, J. O.; MAGEE, R. J. Determination of arsenic in biological samples by cathodic stripping voltammetry. **J. Electroanal. Chem.** v. 168. p. 219-226. 1984
86. GREULACH, U.; HENZE, G. Analysis of arsenic(V) by cathodic stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta.** v. 306 p. 217-223. 1995.
87. HENZE, G.; WAGNER, W.; SABDER, S. Speciation of arsenic(V) and arsenic(III) by cathodic stripping voltammetry in fresh water samples. **Fresenius's J. Anal. Chem.** v. 358 p. 741-744. 1997.
88. KOWALSKA, J.; STRYJEWSKA, E.; SZYMANSKI, P.; GOLIMOWSKI, J. Voltammetric determination of arsenic in plant material. **Electroanalysis.** v. 11. p. 1301-1304. 1999.
89. ADELOJU, S. B.; YOUNG, T. M.; JAGNER, D.; BATLEY, G. E. Constant current cathodic stripping potentiometric determination of arsenic on a mercury film electrode in the presence of copper ions. **Anal. Chem.** v. 381 p. 207-213. 1999.
90. BARRA, C. M.; DOS SANTOS, M. M. C. Speciation of inorganic arsenic in natural waters by square-wave cathodic stripping voltammetry. **Electroanalysis.** v. 13. p.1098-1104. 2001.
91. FERREIRA, M. A.; BARROS, A. A. Determination of As(III) and arsenic(V)

in natural waters by cathodic stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode. **Anal. Chim. Acta.** v. 459. p. 151-159. 2002.

92. KOWALSKA, J.; KRASNODÊDSKA-OSTRÊGA, B.; GOLIMOWSKI, J. Electroanalytical methods for determination of the metal content and acetic-acid-available metal fractions in soils. **Anal. Bional. Chem.** v. 373 p. 116-118. 2002.

93. BARD, J. A.; FAULKNER, I. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications.** Canadá: John Wiley & Sons, 1980.

94. MEITES, L.; J. Coulometric determination of chromium **Anal. Chim. Acta** v. 18 p. 364-372. 1958.

95. LI, H.; SMART, R. B. Determination of sub-nanomolar concentration of arsenic(III) in natural waters by square wave cathodic stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta.** v. 325 .p 25-32. 1996.

96. D'ILIO, S.; ALESSANDRELLI, M.; CRESTI, R.; FORTE, G.; CAROLI, S. Arsenic content of various types of rice as determined by plasma-based techniques. **Microchem. J.** v. 73. p. 195–201. 2002.

97. GILLIAN G., DUYCKAERTS G. Direct and simultaneous determinations of Zn, Cd, Pb, Cu, Sb and Bi dissolved in sea water by differential pulse anodic stripping voltammetry with a hanging mercury drop electrode. **Anal Chim Acta** v. 106. p. 23-37. 1979.

98. BOBROWSKI, A.; BAS, B.; DOMINIK, J.; NIEWIARA, SZALINSKA, E.; VIGNATI, D.; ZAREBSKI, J. **Talanta** XXXXX (2004) in press.

99. KOTOUCEK, M.; VASICOVÁ, J.; RUZICKA, J. Determination of arsenic by cathodic stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode. **Microchim. Acta.** v. 111. p. 55-62.1993.

100. SADANA, R. S. Determination of arsenic in the presence of copper by differential pulse cathodic stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode. **Anal. Chem.** v. 55. p. 304-307. 1983.

101. BODEWIG, F. G.; VALENTA, P.; NÜNBERG, H. W. Trace determination of As(III) and As(V) in natural-waters by differential pulse anodic-stripping voltammetry. **Fresenius J. Anal. Chem.** v. 311. p. 187-191. 1982.
102. FORSBERG, G.; Determination of arsenic by anodic-stripping voltammetry and differential pulse anodic-stripping voltammetry. **Anal. Chem.** v. 47. p. 1586-1592. 1975.
103. ZIMA, J.; van den BERG, C. M. G.; Determination of arsenic in sea water by cathodic stripping voltammetry in the presence of pyrrolidine dithiocarbamate, **Anal Chim Acta.** v. 289. p. 291-298. 1994.
104. PEREIRA, S. E.; MOURA, S. S.; GUIMARÃES, E. C. B. T.; AZEVEDO, M. W. D.; OLIVEIRAS, L. Y.; SIMÕES, T.; OLIVEIRA, A. R.; SOUZA, V.; HARTAMANN, A.; SOUZA, L. H. N.; HARCAR, V.; MOTTA, S.; LEONEL, H.; HIGASHI, K.; SILVA, P. A. L.; RAMOS, R.; BINDILATTI, W. **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos.** Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industria. INMETRO, 2003.
105. LOCATELLI, C.; Analytical procedure for the simultaneous voltammetric determination of toxic metals in dialysis fluids. **Anal. Bioanal. Chem.** v. 376. p. 518-523. 2003.
106. **HANDBOOK SERIES IN INORGANIC ELECTROCHEMISTRY.** CRC PRESS. Inc. Boca Raton. Flórida, 1982.
107. LINGANE, J. J.; PECSOK, R. L. Quantitative interpretation of the polarographic hydrolysis current of chromic ion. **J. AMER. CHEM. SOC.** v. 71. p. 425-428. 1949.
108. SOMER, G.; ÜNAL, Ü. A new and direct method for the trace element determination in cauliflower by differential pulse polarography. **Talanta.** v. 62. p. 323-328. 2004.
109. SCHRÖDER, U.; KAHLERT, H. **Practical Voltammetry.** Monograph, Metrohm.